



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Instituto de Ciencias  
Maestría en Tecnologías en Materiales  
Avanzados

---

Relación entre la estructura química y propiedades  
luminiscentes de algunos flavonoides.

Tesis presentada al  
Posgrado en Ciencias

Como requisito parcial para la obtención  
del grado de  
Maestro en Ciencias  
por

Leticia Castillo Trejo

Asesorada por

Dra. Tatiana Prutskij Alekseeva

Dra. Alexandra Deriabina

Junio  
2021

# Agradecimientos

En primer lugar agradezco a mi Señor Jesús por su sabiduría y fortaleza que me dio durante este proyecto. Reafirmo que es el creador de todas las cosas visibles e invisibles.

Agradezco a la Dra. Tatiana Prutskij por su amistad, su cariño, su enseñanza y la dedicación que tuvo para mí en todo este trabajo que realizamos juntas. A la Dra. Alexandra Deriabina por su amistad y enseñanza en la parte teórica de este trabajo. Al Dr. Nykolay Makarov por su cariño y apoyo incondicional que siempre me ha mostrado. A la Dra. María Eugenia Castro Sánchez y al Dr. Francisco Javier Meléndez Bustamante por sus aportaciones para la realización de este trabajo.

Agradezco a todos los doctores que conforman el Centro de Investigación de Fisicoquímica de Materiales, Dr. Plácido Zaca Morán, Dr. Gerardo Francisco Pérez Sánchez, Dr. Fernando Chávez Ramírez, Dr. Juan Pablo Padilla Martínez, Dr. Nykolay Makarov, Dra. Tatiana Prutskij, Dra. Carolina Morán Raya y Técnico Nicolás Morales López, por brindarme la oportunidad para estudiar esta maestría y poder tener trabajo-estudio al mismo tiempo. Les agradezco que siempre me han hecho sentir como en casa y creo que hemos formado un buen equipo.

A mis compañeros de clase a Mijail, Armando, Doris y Marisela por apoyarme en las cosas que no entendía.

A mi hija Mary Fer y a Rafael por su amor y apoyo incondicional.

De manera especial agradecemos a Integrated Imaging Facility de la Universidad de Notre Dame en Estados Unidos por el apoyo y la asistencia técnica para la obtención de imágenes en SEM que se presentaron en este trabajo de tesis.

Agradecemos al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS) perteneciente a la red de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica.

# Contenido

Introducción.....	12
Hipótesis .....	16
Capítulo 1. <b>Objetivos</b> .....	17
Capítulo 2. <b>Antecedentes</b> .....	18
Capítulo 3. <b>Marco Teórico</b> .....	20
3.1 Espectros de fotoluminiscencia. ....	20
3.2 Cálculo de los espectros de fotoluminiscencia por métodos de estructura electrónica.....	22
3.3 Procedimiento para los cálculos de absorción y de emisión de una molécula en el solvente.....	23
Capítulo 4. <b>Desarrollo experimental</b> .....	26
4.1 Selección de compuestos .....	26
4.2 Selección de solventes y elaboración de soluciones.....	27
4.3 Obtención de cristales.....	31
4.4 Instalación de medición de los espectros de emisión. ....	32
4.5 Calibración.....	33
4.6 Selección de material de vidrio .....	34
Capítulo 5. <b>Estudio de morfología de los cristales de quercetina y morina</b> ...36	
Capítulo 6. <b>Espectros de fotoluminiscencia de quercetina, dihidroquercetina y morina.</b> 52	
<b>6.1 Espectros de fotoluminiscencia de polvos de Quercetina (Q), Dihidroquercetina (DHQ) y Morina (M)</b> .....	52
<b>6.2 Espectros de fotoluminiscencia de cristales de Quercetina, Dihidroquercetina y Morina</b>	53
<b>6.3 Espectros de fotoluminiscencia de soluciones de Quercetina, Dihidroquercetina y Morina en distintos solventes</b> .....	55
<b>6.4 Espectros de fotoluminiscencia de soluciones de Dihidroquercetina en metanol, acetona y cloroformo.</b> ....	58
<b>6.5 Espectros de fotoluminiscencia de soluciones de Morina en metanol, acetona y cloroformo.</b> .....	60

<b>Comparación de los resultados de medición con los datos bibliográficos y discusión.....</b>	<b>63</b>
Capítulo 7. Cálculo de la absorción y emisión de la molécula de Quercetina utilizando método DFT. ....	66
7.1 Estructuras propuestas para el estudio. ....	66
7.2 Parámetros estructurales de las D_Q, M_Q y U_Q y MIN_Q.....	69
7.3 Resultados obtenidos para la estructura MIN_Q en vacío, metanol, acetona y cloroformo. ....	83
<b>Conclusiones.....</b>	<b>91</b>

# Tabla de contenido de Figuras, tablas y fotografías.

Fig. 1.1 Estructura base de los flavonoides	13
Fig. 1.2 Estructura base de las flavonas	13
Fig. 1.3 Estructura de la molécula de Quercetina	13
Fig. 1.4 Estructura de las moléculas: Morina. Kaempferol, Miricetina	13
Fig. 1.5 Moléculas elegidas para este proyecto de investigación	14
Fig. 3.1 Esquema de transición de niveles electrónicos en una molécula	20
Fig. 3.2 Esquema de transiciones electrónicas de una molécula	21
Fig. 4.3 Esquema de la instalación	32
Fig. 4.4 Instalación experimental de medición de fotolumiscencia y Raman	33
Fig. 4.5 Espectros de lámpara de halógeno obtenidos por: nuestra instalación (curva roja), un equipo calibrado (curva negra)	34
Fig. 4.6 Espectros de emisión de diferentes tipos de recipientes	34
Fig. 5.1 Imagen de muestra 1 en microscopio óptico	37
Fig. 5.2 imagen de muestra 1 obtenida en SEM	37
Fig. 5.3 imágenes de muestra 1 (punto 2) a diferentes aumentos	38
Fig. 5.4 imágenes de la muestra 1 (punto 3) a diferentes aumentos	39
Fig. 5.5 imágenes de la muestra 1 (punto 4) a diferentes aumentos	40
Fig. 5.6 imagen de 2 muestra en microscopio óptico	41
Fig. 5.7 imagen de muestra 2 en SEM	41
Fig. 5.8 imágenes de muestra 2 en SEM	42
Fig. 5.9 imagen de 3 muestra en microscopio óptico	43
Fig. 5.10 imágenes de muestra 3 en SEM	43
Fig. 5.11 imágenes de muestra 3 en SEM	44
Fig. 5.12 imagen de muestra 4 en microscopio óptico	45
Fig. 5.13 imágenes obtenidas de la muestra 4 en SEM	45
Fig. 5.14 imágenes de muestra 4 en SEM	46

Fig. 5.15 imágenes de muestra 4 en SEM	47
Fig. 5.16 imágenes de muestra 5 en microscopio óptico	47
Fig. 5.17 imagen de muestra 5 en SEM	48
Fig. 5.18 imagen de muestra 1 de morina en microscopio óptico	49
Fig. 5.19 imágenes obtenidas de muestra 1 de morina en SEM	50
Fig. 6.1 Espectros de emisión de polvos de Q, DHQ y M	52
Fig. 6.2 Espectros de emisión de cristales de Q, DHQ y M a 300K	53
Fig. 6.3 Espectros de emisión de cristales de Q y M a 10K	54
Fig. 6.4 Espectros de emisión de Q en metanol a diferentes concentraciones	55
Fig. 6.5 Espectros de emisión de Q en acetona a diferentes concentraciones	56
Fig. 6.6 Espectros de emisión de las soluciones de Q en cloroformo a diferentes concentraciones	57
Fig. 6.7 Espectros de emisión de las soluciones de DHQ en metanol a diferentes concentraciones	58
Fig. 6.8 Espectros de emisión de soluciones a diferentes concentraciones de DHQ en acetona	59
Fig. 6.9 Espectros de emisión de soluciones de DHQ en cloroformo a diferentes concentraciones	59
Fig. 6.10 Espectros de emisión de soluciones de M en metanol a diferentes concentraciones	60
Fig. 6.11 Espectros de emisión de soluciones de M en acetona a diferentes concentraciones	61
Fig. 6.12 Espectros de emisión de soluciones de M en cloroformo con diferentes concentraciones	62
Fig. 6.13 Espectros de FL de las soluciones de Q y M en cloroformo	63
Fig. 7.1 Estructuras de la molécula de Q presentes en cristales	67
Fig. 7.2 Empaquetamiento de dihidrato de quercetina	68

Fig. 7.3 Estructura de cristal de monohidrato de quercetina	68
Fig. 7.4 Estructura de quercetina anhidra	69
Fig. 7.5 Numeración de los átomos de la molécula de quercetina	69
Fig. 7.6 Estructura de la molécula de Quercetina de mínima energía MIN_Q	70
Fig. 7.7 Parámetros estructurales de D_Q reportados en Ref.18	71
Fig. 7.8 Parámetros estructurales de M_Q reportados en Ref. 17	74
Fig. 7.9 Parámetros estructurales de U_Q reportados en Ref. 19	77
Fig. 7.10 Parámetros estructurales de MIN_Q reportados en Ref. 19	80
Fig. 7.11 Configuración “keto O5” (izquierda) y “keto O3” (derecha)	83
Fig. 7.12 Esquema para niveles de energía de estado base y el primer estado excitado para las moléculas de Q en forma enol, keto O3 y keto O5	84

Tabla 2.1 Referencia [13][Comparación de Resultados	18
Tabla 4.1a Soluciones de Q a diferentes concentraciones	28
Tabla 4.1b Soluciones de M a diferentes concentraciones	28
Tabla 4.1c Soluciones de DHQ a diferentes concentraciones	29
Tabla 7.1a Longitudes de enlace (Å) para la estructura D_Q	72
Tabla 7.1b Ángulos de valencia (°) para la estructura D_Q	73
Tabla 7.1c Ángulo de torsión que caracteriza la posición del anillo B (°) para la estructura D_Q	73
Tabla 7.2a Longitudes de enlace (Å) para la estructura M_Q	75
Tabla 7.2b Ángulos de valencia (°) para la estructura M_Q	76
Tabla 7.2c Ángulo de torsión que caracteriza la posición del Anillo B (°) para la estructura M_Q	76
Tabla 7.3a Longitudes de enlace (Å) para la estructura U_Q	78
Tabla 7.3b Ángulos de valencia (°) para la estructura U_Q	79
Tabla 7.3c Ángulo de torsión que caracteriza la posición del Anillo B (°) para la estructura U_Q	79
Tabla 7.4a Longitudes de enlace (Å) para la estructura MIN_Q	81
Tabla 7.4b Ángulos de valencia (°) para la estructura MIN_Q	82
Tabla 7.4c Ángulos de torsión (°) para la estructura MIN_Q	82
Tabla 7.5a Propiedades de la molécula MIN_Q en el estado base (S <sub>0</sub> ) y el primer estado excitado (S <sub>1</sub> ) con la geometría optimizada en estado S <sub>0</sub> . El solvente se considera en el estado de equilibrio	85
Tabla 7.5b Propiedades de la molécula MIN_Q en el estado base (S <sub>0</sub> ) y el primer estado excitado (S <sub>1</sub> <sup>*</sup> ) con la geometría optimizada en estado S <sub>0</sub> . El solvente se considera fuera de equilibrio	86
Tabla 7.5c Propiedades de la molécula MIN_Q en el estado base (S <sub>0</sub> ) y el primer estado excitado (S <sub>1</sub> ) con la geometría optimizada en estado excitado S <sub>1</sub> . El solvente se considera en el estado de equilibrio	87

Tabla 7.5d Propiedades de la molécula MIN\_Q en el estado base ( $S_0$ ) y el primer estado excitado ( $S_1$ ) con la geometría optimizada en estado excitado  $S_1$ . El solvente se considera en el estado fuera de equilibrio 88

Tabla 7.6 El ángulo y el momento dipolar de la molécula MIN\_Q optimizada en el estado base ( $S_0$ ) y el primer estado excitado ( $S_1$ ) 89

Fotografía 4.1 de polvos para su medición	26
Fotografía 4.2 de emisión de la solución	30

# Introducción.

Los flavonoides son pigmentos naturales presentes en los vegetales que protegen al organismo del daño producido por agentes oxidantes. Estos compuestos se encuentran ampliamente distribuidos en plantas, frutas, verduras y en diversas bebidas y representan componentes sustanciales de la parte no energética de la dieta humana. El organismo del ser humano no puede producir estas sustancias químicas y es por eso que estos pueden obtenerse solamente mediante la ingesta de algunos alimentos o en suplementos alimenticios.

Debido a su amplio rango de actividades biológicas y sus posibles aplicaciones en medicina, farmacología y en industria de los alimentos, el estudio de las estructuras químicas de las moléculas de los flavonoides está generando actualmente un gran interés.

En particular, el interés por los flavonoides en la medicina se ha incrementado con el paso del tiempo, ya que se ha encontrado que además de ser potentes antioxidantes [1] (esta acción ha sido considerada como una de las más importantes), también son capaces de actuar como moduladores de diversas rutas de señalización celular por lo cual se les ha considerado como auxiliares en el tratamiento de algunos tipos de cáncer [2]. Además, diferentes estudios han reportado otros efectos benéficos de los flavonoides que consisten en la protección de los vasos sanguíneos [3], efectos cardiovasculares [4], prevención de diabetes [5], etc. Esto hace que la ingestión de los flavonoides sea beneficiosa para la salud.

Los flavonoides con esqueleto  $C_6-C_3-C_6$  son los grupos naturales más numerosos y ampliamente distribuidos en plantas y alimentos. La estructura base de los flavonoides son dos anillos bencénicos y un anillo de pirona (Fig. 1.1) a los cuales se les pueden unir grupos hidroxilos o algún otro grupo funcional, dando origen a una amplia gama de estos compuestos. La quercetina pertenece al grupo de las flavonas (Fig. 1.2) mostrando un grupo hidroxilo en la posición  $C_3$  (Fig. 1.3) constituyendo la forma principal de los flavonoides.

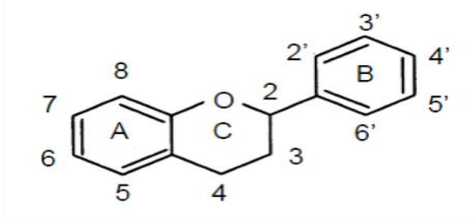


Fig. 1.1 Estructura base de los flavonoides

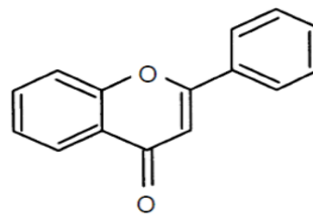


Fig. 1.2 Estructura base de las flavonas

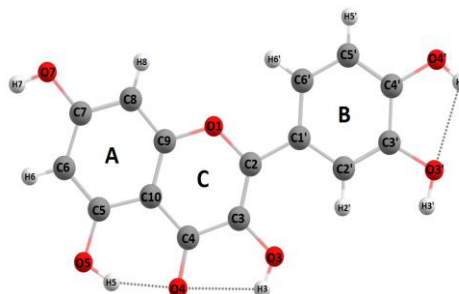
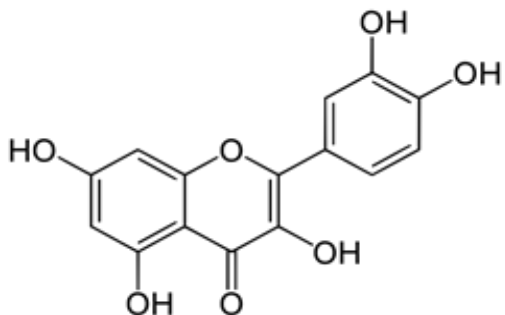


Fig. 1.3 Estructura de la molécula de quercetina (Q).

Estudios preliminares han mostrado que las propiedades de fotoluminiscencia (FL) de los flavonoides cambian significativamente, teniendo los cambios solamente en la posición de los grupos hidroxilo en el anillo B.

Al modificarse la posición o la cantidad de los grupos hidroxilos en el anillo B, entonces obtenemos otros flavonoides del grupo de flavonas: Morina, Kaempferol, Miricetina (Fig. 1.4)

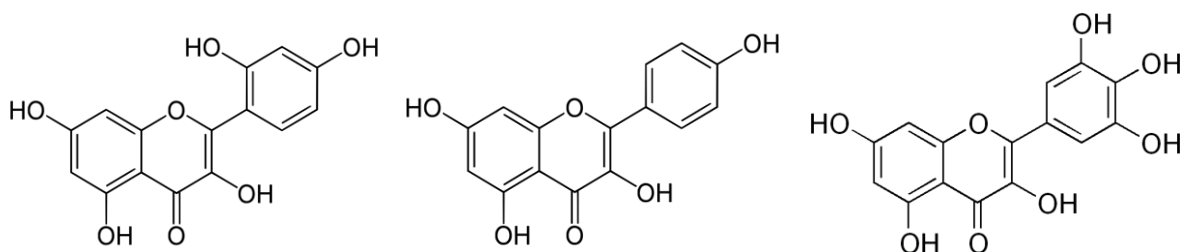
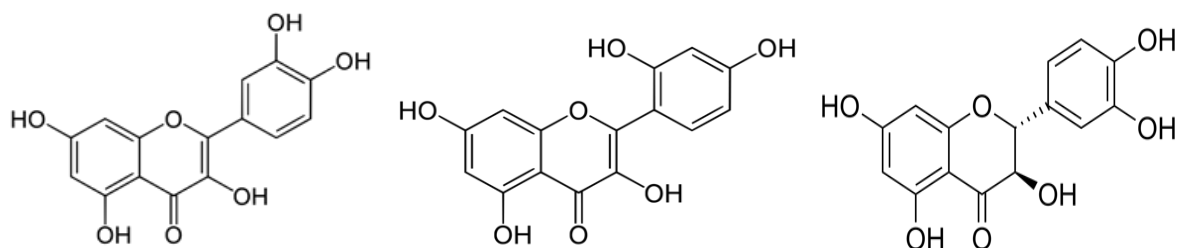


Fig. 1.4 Estructuras de las moléculas Morina, Kaempferol, Miricetina

Estas diferencias están introducidas solamente en el anillo B, pero hay indicios que estos cambios provocan fuertes diferencias en los espectros de FL y transmisión.

El estudio óptico sistemático de estas diferencias junto con los cálculos de su estructura electrónica nos ayudará a entender los mecanismos moleculares relacionados con estos procesos.

Como objeto principal de este estudio se eligieron tres compuestos: primer compuesto a Quercetina (Q), segundo compuesto a Morina (M) y tercer compuesto a Dihidroquercetina (DHQ) (Fig. 1.5)



Molécula de Quercetina

Molécula de Morina

Molécula de Dihidroquercetina

Fig. 1.5 Moléculas elegidas para este proyecto de investigación

Los flavonoides han sido estudiados para analizar la relación de estructura-actividad y el mecanismo molecular de la interacción con las biomacromoléculas, sus capacidades antioxidantes son atribuidas al grupo catecol en el anillo B y al grupo OH del anillo C (Fig. 1.3)[6]

Si bien son muy importante los beneficios obtenidos de los estudios realizados a los flavonoides en las propiedades que poseen para la salud humana como anti-tumorales, antioxidantes, antiinflamatorios, antidiabéticos, antienvjecimiento, etc. También se han reportado estudios sobre las propiedades fotofísicas únicas en los flavonoides. Estas propiedades ha sido desarrolladas para la detección química, biológica y bioimagen [7].

Las propiedades ópticas de los cristales formados por estas moléculas son más complicadas y no solo dependen de la configuración y las propiedades electrónicas de las moléculas, sino también del modo de empaquetamiento de estas en la estructura cristalina.

A pesar de una considerable cantidad de trabajo teórico en este campo, la falta de comprensión detallada de los cambios en la configuración electrónica molecular debido a las interacciones intermoleculares dentro del cristal aún permanece. Se sabe que las moléculas orgánicas conservan su identidad dentro de un cristal orgánico porque las interacciones intermoleculares son más débiles que las interacciones intramoleculares. Sin embargo, las interacciones entre las moléculas pueden modificar la configuración electrónica molecular y, en consecuencia, las propiedades ópticas del cristal pueden diferir de los de una molécula aislada. Fue observado que el apilamiento de las moléculas dentro del cristal puede tanto apagar la FL [8], como también llevar a un aumento de la intensidad de FL [9][10].

Aunque la importancia de considerar los enlaces intermoleculares en el estudio de los espectros de FL y de la eficiencia cuántica de luminiscencia fue demostrada en algunas estructuras cristalinas [11][12], en general los cambios en los espectros electrónicos causados por los enlaces intermoleculares dentro de un cristal dependen de su simetría y tienen que ser analizados individualmente.

El estudio de la emisión de FL proporciona información sobre la base microscópica de la estructura cristalina, sobre el arreglo de las moléculas y su interacción dentro del cristal.

# Hipótesis

La configuración atómica y la estructura electrónica de una molécula determinan sus características ópticas principales, tales como el coeficiente de absorción, y la eficiencia cuántica de emisión.

A su vez, los espectros de emisión y absorción obtenidos experimentalmente en las soluciones y en los cristales obtenidos de estas moléculas, proporcionan información sobre la configuración electrónica tanto de la molécula, como también del cristal molecular correspondiente, arrojando datos sobre las transiciones entre distintos niveles de energía de electrón.

Se plantea que a partir de las mediciones de los espectros de emisión de fotoluminiscencia (FL) de los polvos, cristales y las soluciones de los flavonoides seleccionados, y su posterior comparación con los resultados de cálculo, se puede aclarar cuáles son los grupos funcionales y su posición en la molécula que favorecen o desfavorecen las transiciones radiactivas tanto en las soluciones como también en los cristales moleculares.

# Capítulo 1. Objetivos

## Objetivo principal.

En base a la medición de los espectros de fotoluminiscencia (FL) realizar el análisis junto con los resultados de cálculo, para obtener conocimiento básico nuevo sobre la relación entre la estructura de la molécula de los flavonoides seleccionados (o del cristal correspondiente) y de sus propiedades luminiscentes.

## Objetivos específicos.

- Selección del compuesto adecuado para las mediciones. (quercetina, morina y dihidroquercetina).
- Escoger los solventes adecuados para estos compuestos. Se consideran solventes polares y no polares tales como: etanol, metanol, acetona, agua, cloroformo. Medir los espectros de emisión de estos solventes.
- Preparar las soluciones con distintas concentraciones de los flavonoides seleccionados utilizando los solventes mencionados en el punto anterior.
- Obtener cristales de las soluciones preparadas.
- Medir espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de las soluciones preparadas usando distintas longitudes de onda de excitación (532 nm y 405 nm)
- Determinar la dependencia de los espectros de la concentración en las soluciones.
- Medir los espectros de emisión de los cristales obtenidos.
- Realizar cálculos de estructura electrónica utilizando el método de mecánica cuántica (M06-2X/6-31++G(d,p), programa Gaussian 16).
- Comparar los resultados de las mediciones con los del cálculo.

## Capítulo 2. Antecedentes

En la revisión bibliográfica de espectros de fotoluminiscencia y crecimiento de cristales de Q, M y DHQ se encontró que la información disponible es muy escasa.

Para Q se reportan diferentes formas de elaboración de soluciones [13] y técnicas en el crecimiento de cristales en comparación con nuestro trabajo [14]. Para las soluciones se aplican parámetros diferentes a los que nosotros hemos usado como el ajuste del pH en las soluciones, calentamiento de las muestras y mezcla de solventes para lograr la disolución de los compuestos [13]. Otro punto importante es que se realizan las mediciones con “soluciones frescas” a concentraciones bajas en algunos trabajos si mencionados y en otros no se hace mención [13][15].

Para las mediciones de fotoluminiscencia de Q [13] se utilizan diferentes longitudes de onda de excitación en el rango del UV visible (370 nm) y como lo muestra la siguiente Tabla 2.1 con el pH del 10 al 14 con una longitud de onda de 430 y 440 nm para la absorción ocasionando una emisión diferente a la que nosotros obtenemos.

**Tabla 2.1 Referencia [13] de comparación de resultados.**

Referencia	solvente	Concentración	$\lambda_{\text{ext}}$	pH	Punto máximo de emisión
Mezzetti 2011	Agua con 10% metanol	$5 \times 10^{-5}$ M	370 nm	1	516 nm
				2	518 nm
				3	519 nm
				4	520 nm
				5	521 nm
				6	529 nm
				7	535 nm
				8	540 nm
				9	540 nm
			370 nm y 430 nm  440	10	554 nm y 552 nm
				11	558 nm y 556 nm
				12	560 nm
				13	560 nm
				14	558 nm

En el crecimiento de los cristales en la mayoría de los trabajos se encuentran mezcla de compuestos y no la Q como compuesto único. Utilizan mezcla de solventes, calentamiento de muestras o técnicas de vacío para el depósito en el sustrato. Sin embargo las imágenes de SEM de los cristales reportados son muy similares a los que hemos obtenido.

---

Al realizar la revisión bibliográfica, hemos encontrado antecedentes del cálculo de emisión para la molécula de Quercetina realizados por Yang [16], donde se utiliza el método DFT con el funcional B1B95/ 6-31+ + G (d, p).

Se reportan ciertos mecanismos que podrían causar la modificación del espectro de absorción así como el aumento del espectro de emisión ocasionados como por ejemplo la rotura del enlace intramolecular del OH en la posición 3 y 5, así como en los enlaces de hidrogeno en los OH de las posiciones 7, 3'y 4' con moléculas de agua o con otras moléculas [7].

En particular, los flavonoles son únicos con doble propiedad de emisión, incluida la emisión de enol (normal) y la emisión de ceto. Los cálculos teóricos realizados en Gauss, que incluyen la teoría de la densidad funcional y la DFT dependiente del tiempo, proporcionan información mucho más detallada de las propiedades fotoquímicas y fotofísicas [7].

## Capítulo 3. Marco Teórico

### 3.1 Espectros de fotoluminiscencia.

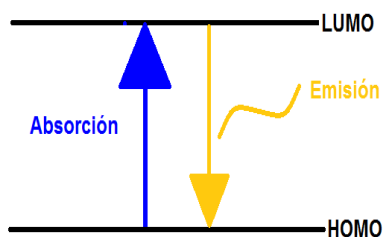
La espectroscopia óptica permite estudiar las estructuras electrónicas de átomos y moléculas.

En caracterización de materiales un parámetro importante es el coeficiente de absorción. Existe una relación entre la intensidad de la luz inicial ( $I_0$ ) y su intensidad final ( $I$ ) después de haberse pasado por una muestra. Suponiendo que el coeficiente de absorción no depende de la intensidad y el material es uniforme existe la siguiente relación:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

Dónde:  $x$  es la distancia que ha pasado la luz,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción.

El coeficiente de absorción depende del material a estudiar y de la longitud de onda o frecuencia de esta onda luminosa aplicada, esta dependencia se llama espectro de absorción.



De todos los estados de energía del electrón que existen en las moléculas orgánicas hay dos que tienen una especial importancia:

HOMO (Orbital Molecular ocupado de mayor energía) por sus siglas en inglés y LUMO (Orbital Molecular no ocupado de menor energía) por sus siglas en inglés.

Fig. 3.1 Esquema de transición de niveles electrónicos en una molécula.

Para que se lleve a cabo la transición electrónica, el electrón debe absorber suficiente energía radiante para poder excitarse y pasar de un estado fundamental de menor

energía (HOMO) a un estado excitado de mayor energía (LUMO). A esta transición con absorción corresponde la flecha azul hacia arriba que se muestra en la Fig. 3.1

A la emisión corresponde una transición electrónica de un estado de mayor energía a uno de menor energía (que se muestra con la flecha amarilla hacia abajo en la Fig. 3.1) en esta transición se emite un fotón. La diferencia de energía entre el estado excitado y el estado al que cae el electrón determina la longitud de onda de la luz emitida.

El fenómeno de emisión de radiación electromagnética como consecuencia de la absorción de la luz se llama fotoluminiscencia (FL) o fluorescencia. La naturaleza de este proceso puede ser explicada usando el siguiente modelo.

El electrón en una molécula posee un número discreto de niveles de energía. En el proceso de absorción el electrón puede pasar del estado fundamental  $S_0$  a alguno de los estados excitados  $S_1$  o  $S_2$ , dentro de estos estados electrónicos existen subniveles que corresponden a vibración y rotación, en el esquema de la Fig. 3.2 se encuentran denominados como:  $v$  (0,1,2,3).

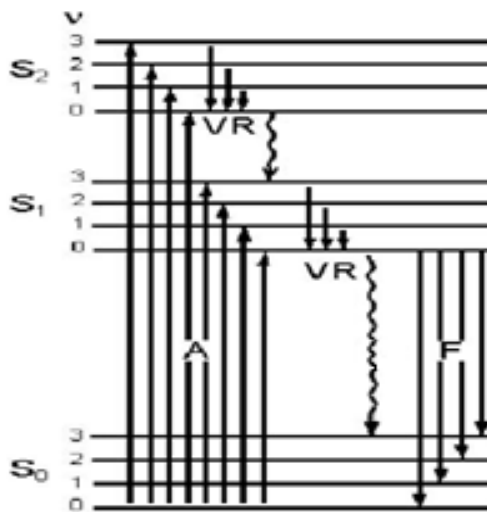


Fig. 3.2 Esquema de transiciones electrónicas de una molécula.

Cada flecha hacia arriba en el esquema de la Fig. 3.2 corresponde a la transición electrónica de la absorción. El tiempo característico de estas transiciones es aproximadamente de 1 fs.

El electrón excitado pierde energía y baja de un subnivel mayor a uno menor terminando en el nivel  $v_0$  sin que se emita un fotón. El tiempo característico de estas transiciones es del orden de 1 ps. A estas transiciones corresponden las flechas hacia abajo indicadas como **VR**.

Las transiciones radiativas, con la emisión de un fotón, son transiciones del nivel  $S_2$  o  $S_1$  al  $S_0$  incluyendo los subniveles  $v$  (0,1,2,3) del nivel fundamental  $S_0$ . El tiempo

---

característico de estas transiciones es del orden de 1 ns. Estas transiciones están indicadas con flechas hacia abajo (Fig. 3.2).

No obstante, se debe tener en cuenta que las transiciones electrónicas de  $S_2$  y  $S_1$  hacia  $S_0$ , no siempre son radiativas ya que esta energía puede estar involucrada en otros procesos.

Como se puede observar en el esquema de la Fig. 3.2 la energía que corresponde a la emisión siempre es menor con respecto a la energía que corresponde a la absorción y por lo tanto los espectros de emisión siempre están ubicados en longitudes de onda mayor que los de absorción.

El espectro de emisión es la dependencia de la intensidad de la luz emitida con respecto a la longitud de onda.

### 3.2 Cálculo de los espectros de fotoluminiscencia por métodos de estructura electrónica.

Para el estudio teórico de nuestro trabajo se utilizó el paquete computacional Gaussian 09 instalado en el Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LSN). En particular, se utilizaron los métodos implementados en este paquete descritos a continuación.

El método DFT (Density functional theory por sus siglas en inglés) conocido como la teoría del funcional de la densidad se basa en que la energía de una molécula puede ser determinada a partir de la densidad electrónica en lugar de buscar la función de onda para cada una de las partículas de la molécula. En nuestro trabajo se ha combinado el DFT y el TDDFT (Time Dependent Density Funcional Theory por sus siglas en inglés) como herramientas en conjunto para calcular la absorción y emisión de nuestra molécula. El método DFT ha demostrado ser más sencillo para encontrar la energía y la distribución electrónica de la molécula, trabajando únicamente con el funcional de la densidad electrónica. Aunque no se conoce de manera exacta el funcional de esta densidad, este se puede elegir dependiendo de la complejidad del sistema a estudiar.

En el caso de los flavonoides se ha reportado que existe particularidad en su estructura molecular debido a la rotación en el anillo B fuera del plano de los anillo A y C, lo que se observa en diferentes estructuras cristalinas reportadas

---

[17][18][19][20]. El funcional que mejor reproduce esta no planaridad es el M06-2X [21] y que pertenece a funcionales híbridos de meta-GGA[21] en donde incluye términos que dependen de la energía cinética. Como conjunto base se eligió el 6-31++G (d,p).

Como nuestro análisis se realizó para las soluciones, elegimos el método más utilizado en química computacional para modelar los efectos de la solvatación: el método continuo polarizable (PCM) junto con el método de campo autoconsistente (SCRF) [22].

### 3.3 Procedimiento para los cálculos de absorción y de emisión de una molécula en el solvente

A continuación, describimos los pasos que se realizaron para el cálculo de absorción y de emisión de una molécula en el solvente.

1. En el primer paso se realiza la optimización geométrica del estado base  $S_0$  de la molécula con el cálculo de las frecuencias utilizando la opción de “solvatación en equilibrio”. Con el siguiente comando se muestra el ejemplo de línea para cálculos en metanol: `M062X/6-31++G(D,P) TD=(nstates=15) Geom=Check Guess=Read SCRF=(Solvent=Methanol)`.
2. Se calculan 15 estados excitados con la geometría optimizada  $S_0$  del estado base (el ejemplo de línea de comando: `M062X/6-31++G(D,P) TD=(nstates=15) Geom=Check Guess=Read SCRF=(Solvent=Methanol)`). Este cálculo permite ver los estados excitados de interés y su orden. A partir de estos se selecciona el estado particular para el siguiente paso. Se obtienen los valores de energía en este paso ( $E_{S1}$ ), primera frecuencia vibracional ( $F_v$ ), la energía de absorción ( $\Delta E$ ), longitud de onda de absorción ( $\lambda_{abs}$ ) y fuerza de oscilador ( $f$ ). En este paso el solvente se considera en el estado de equilibrio obtenido para estado base  $S_0$ , así que los valores obtenidos son aproximados y se corrigen en el siguiente paso.

---

3. La solvatación del estado excitado específico ( $S_1$ ). Para los estados excitados en solución hay diferencia entre los cálculos en equilibrio y fuera de equilibrio (non-equilibrium). El solvente responde de dos maneras diferentes a los cambios en el estado del soluto:

- a) se polarizan las nubes electrónicas de las moléculas del solvente su distribución electrónica (que es un proceso muy rápido) y
- b) las moléculas del solvente se reorientan (por ejemplo, mediante una rotación), siendo un proceso mucho más lento.

Un cálculo en equilibrio se usa donde el solvente tuvo tiempo de responder completamente al soluto (en ambos sentidos), por ejemplo, una optimización geométrica (un proceso que tiene lugar en la misma escala de tiempo que el movimiento molecular en el solvente). Mientras que un cálculo fuera de equilibrio es apropiado para procesos que son demasiado rápidos para que el solvente tenga tiempo de responder completamente, por ejemplo, una excitación electrónica vertical. En este paso se realiza un cálculo para el primer estado excitado con la geometría optimizada  $S_0$  y la configuración del solvente fuera de equilibrio. Los valores de energía corregidos de este paso son  $E_{S_1}^*$ ,  $\Delta E^*$  y  $\lambda_{\text{abs}}^*$ .

4. Optimización geométrica del estado excitado  $S_1$  se realiza con solvatación en equilibrio, para encontrar el punto de mínima energía en la superficie potencial del estado excitado. Comúnmente en el estado base la geometría de la molécula es altamente simétrica, mientras que en el estado excitado esta simetría se rompe. Por esta razón se acostumbra a introducir distorsiones en la geometría inicial ( $S_0$  optimizada). En el caso de las moléculas de flavonoides se introducen los cambios de formas tautoméricas, si es el caso (el ejemplo de línea de comando: M062X/6-31++G(D,P) TD=(nstates=15) opt=readFC Geom=Check Guess=Read SCRF=(Solvent=Methanol)). Los valores de energía obtenidos en este paso son  $E_{S_0}^{S_{1\text{opt}}}$  y  $E_{S_1}^{S_{1\text{opt}}}$ , correspondiente a la energía de emisión  $\Delta E_{\text{em}}$ , longitud de onda de emisión  $\lambda_{\text{em}}$  y fuerza de oscilador f. En este paso el solvente se considera en el estado de equilibrio obtenido para estado  $S_1$ , así que los valores obtenidos son aproximados y se corrigen en los pasos 6 y 7.

5. El cálculo de frecuencias vibracionales sobre la geometría optimizada del estado excitado. Se realiza para verificar que esta geometría es de hecho un mínimo (el ejemplo de línea de comando: M062X/6-31++G(D,P) TD=(nstates=15) Geom=Check Guess=Read SCRF=(Solvent=Methanol)).

- 
6. En este paso se calculan los datos de la solvatación en equilibrio del estado excitado “state specific” ( $E_{S1}^{S1opt*}$ ) y se escriben los datos para la solvatación fuera del equilibrio para el siguiente paso.
  7. Se calcula la energía del estado base con la geometría del estado excitado  $E_{S0}^{S1opt*}$ , con solvatación fuera de equilibrio tomada de la solvatación de estado excitado.

La diferencia de las energías de los pasos 6 y 7 da la energía de emisión vertical. Los valores de energía corregidos en este paso son marcados con asterisco  $E_{S0}^{S1opt*}$ ,  $E_{S1}^{S1opt*}$   $\Delta E_{em}$  y  $\lambda_{em}^*$  [23].

---

## Capítulo 4. Desarrollo experimental

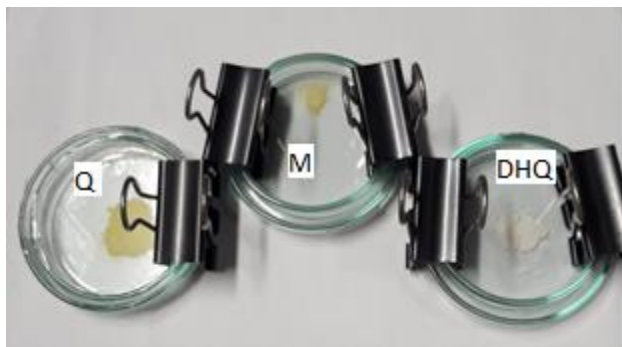
En este capítulo se describirán los pasos que hemos seguido en el desarrollo experimental.

### 4.1 Selección de compuestos

Para nuestro trabajo lo más importante era la selección de los compuestos a estudiar por lo que se han elegido tres flavonoides Quercetina (Q), Morina (M) y Dihidroquercetina (DHQ), estas tres moléculas poseen la misma estructura base de los flavonoides y presentan cambios ligeros. La quercetina y morina tienen cambios en el grupo OH del anillo B y entre quercetina y dihidroquercetina la diferencia es que dos H se agregan al anillo C lo que esto ocasiona que el anillo no sea plano, dando indicios de que estos cambios producen diferencias entre los espectros de fotoluminiscencia y transmisión.

Se han adquirido para este proyecto los flavonoides Quercetina (Q4951 polvo 95% pureza), Dihidroquercetina (78666 polvo 96% pureza) y Morina hidrato (M4008 polvo) de la marca SIGMA ALDRICH.

Para la medición de los polvos se tomó una porción directamente de los frascos, sin ningún tipo de tratamiento y se colocaron entre las dos superficies de la caja Petri las cuales se fijaron con clips negros como se muestra en la siguiente fotografía.



Fotografía 4.1 de polvos para su medición.

---

## 4.2 Selección de solventes y elaboración de soluciones.

Los solventes son sustancias líquidas que permiten la disolución del soluto, siendo mayor la cantidad de solvente que la del soluto; éstos se clasifican de acuerdo a su polaridad en polares y no polares.

1.- Los solventes polares son sustancias cuyas moléculas tienen grandes momentos dipolares.

Los solventes polares se pueden subdividir en próticos y apróticos.

- Los solventes próticos son los que tienen un enlace OH o NH, como el agua (O-H-O), el etanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ) y el ácido acético [ $\text{CH}_3\text{-C(=O)OH}$ ]. La mayoría de estos solventes próticos donan fácilmente protones ( $\text{H}^+$ ).
- Los solventes apróticos no tienen enlaces OH o NH, por lo que no ceden ni reciben protones como por ejemplo, la acetona ( $\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$ ), el THF o tetrahidrofurano y el acetato de etilo ( $\text{CH}_3\text{-COO-C}_2\text{H}_5$ )

2.- Los solventes no polares son sustancias cuyas moléculas poseen pequeño momento dipolar o no tienen momento dipolar. Las sustancias como el dietiléter, tolueno, cetonas o ciclohexano, hexano, cloroformo son ejemplos de solventes no polares.

Los solventes polares próticos con los que realizamos pruebas son: agua, etanol, 2 propanol, metanol; los polares apróticos son la acetona y acetato de etilo, y los solventes no polares son: hexano y cloroformo.

El agua, aunque es el disolvente universal por su capacidad para disolver una gran cantidad de solutos y químicos, en nuestros compuestos los reportes encontrados presentan baja solubilidad en ella.

Después de realizar las pruebas en los solventes se observó que el comportamiento en los espectros de emisión de las soluciones realizadas con los solventes polares próticos es similar entre ellos por lo que se decidió trabajar con metanol, en los polares apróticos se obtuvo el mismo resultado por lo que se eligió la acetona y en los no polares se eligió al cloroformo.

Una vez seleccionados los compuestos y los solventes se procedió a la elaboración de soluciones a diferentes concentraciones para la medición de espectros emisión y absorción.

Tabla 4.1a soluciones de Q a diferentes concentraciones.

Quercetina (Q)	Solvente (metanol/acetona)	Concentración (mg/ml)	Concentración molar (mol/L)
3 mg	4 ml	0.75	$2.48 \times 10^{-3}$
0.75 mg	1 ml de solución original + 3 ml	0.187	$6.20 \times 10^{-4}$
0.187 mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	0.047	$1.55 \times 10^{-4}$
0.047 mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	$1.17 \times 10^{-2}$	$3.88 \times 10^{-5}$
$1.17 \times 10^{-2}$ mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	$2.93 \times 10^{-3}$	$9.68 \times 10^{-6}$
$2.93 \times 10^{-3}$ mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	$7.31 \times 10^{-4}$	$2.43 \times 10^{-6}$
$7.31 \times 10^{-4}$ mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	$1.83 \times 10^{-4}$	$6.05 \times 10^{-7}$
$1.83 \times 10^{-4}$ mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	$4.57 \times 10^{-5}$	$1.52 \times 10^{-7}$
$4.57 \times 10^{-5}$ mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	$1.14 \times 10^{-5}$	$3.78 \times 10^{-8}$

Tabla 4.1b Soluciones de M a diferentes concentraciones.

Morina (M)	Solvente (metanol/acetona)	Concentración (mg/ml)	Concentración molar (mol/L)
3 mg	4 ml	0.75	$2.48 \times 10^{-3}$
0.75 mg	1 ml de solución original + 3 ml	0.187	$6.20 \times 10^{-4}$
0.187 mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	0.047	$1.55 \times 10^{-4}$
0.047 mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	$1.17 \times 10^{-2}$	$3.88 \times 10^{-5}$
$1.17 \times 10^{-2}$ mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	$2.93 \times 10^{-3}$	$9.68 \times 10^{-6}$
$2.93 \times 10^{-3}$ mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	$7.31 \times 10^{-4}$	$2.43 \times 10^{-6}$
$7.31 \times 10^{-4}$ mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	$1.83 \times 10^{-4}$	$6.051 \times 10^{-7}$
$1.83 \times 10^{-4}$ mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	$4.57 \times 10^{-5}$	$1.52 \times 10^{-7}$
$4.57 \times 10^{-5}$ mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	$1.14 \times 10^{-5}$	$3.78 \times 10^{-8}$

Tabla 4.1c soluciones de DHQ a diferentes concentraciones.

Dihidroquercetina (DHQ)	Solvente (metanol/acetona)	Concentración (mg/ml)	Concentración molar (mol/L)
250 mg	4 ml	62.5	0.206
62.5 mg	1 ml de solución original + 3 ml de metanol	15.63	0.052
15.63 mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	3.91	0.013
3.91 mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	0.98	$3.24 \times 10^{-3}$
0.98 mg	1 ml de 3 dilución + 3 ml de metanol	0.25	$8.11 \times 10^{-4}$
0.25 mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	0.06	$2.07 \times 10^{-4}$
0.06 mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	$1.6 \times 10^{-2}$	$4.96 \times 10^{-5}$
$1.6 \times 10^{-2}$ mg	1 ml de solución anterior + 3 ml	$4 \times 10^{-3}$	$1.32 \times 10^{-5}$

La solubilidad de los 3 compuestos en cloroformo resultó ser muy baja. Hasta donde sabemos la solubilidad de estos compuestos en cloroformo aún no está reportada. Por esta razón en este trabajo se decidió trabajar con una solución saturada.

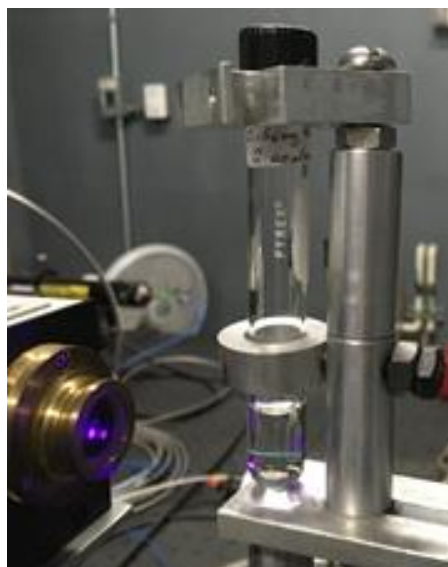
Una solución saturada es aquella que contiene mayor concentración de soluto posible en cierto volumen de solvente dado a cierta temperatura. La solución saturada que utilizamos en este trabajo requirió una cantidad tal de compuesto que no se disolvió en su totalidad. Partiendo de la solución saturada, se realizaron series de 4 a 6 diluciones para cada uno de los tres compuestos (Q, M, DHQ). El número de soluciones fue limitado debido a que la intensidad de la emisión era muy pequeña. En cada una de diluciones se tomó 1ml de solución anterior y se añadió 3 ml de cloroformo.

Debido a la contingencia de la pandemia de aproximadamente 5 meses, las soluciones en todos los solventes resultaron con una solubilidad total (metanol, acetona), el cloroformo se evaporó por completo. Al medir los espectros después de la pandemia se pudo observar que los espectros de emisión de las soluciones no presentaban cambios al ser agitados.

Se tuvo extremo cuidado en la preparación de las soluciones para que no tuviéramos ningún tipo de contaminación. Todas las soluciones se realizaron a temperatura ambiente en el cuarto químico. La superficie de la mesa y de la campana de extracción se limpió con alcohol isopropílico antes de utilizarlas. El material como cajas Petri, tubos de ensayo con tapa, vasos de precipitado, puntas de micropipeta y espátulas se lavaron con agua y jabón, se enjuagaron con suficiente agua, se dejaron escurrir y se limpiaron con alcohol isopropílico, una vez evaporado el alcohol se inicia la preparación de soluciones.

Los compuestos se pesan utilizando un vaso de precipitado en una báscula electrónica marca Sartorius con un margen de error máximo de 5% del peso de soluto, se tapan con papel aluminio para evitar que les caiga polvo y se contaminen. En los vasos de precipitado se ponen los solventes a utilizar y se miden con una micropipeta marca Science Med de 1 ml la cual está diseñada para obtener esa medición, el error máximo es del 2%, se tiene el cuidado de que las puntas de las micropipetas no se mezclen y se utilice una nueva y limpia para cada solución. Cada uno de los tubos de ensayo con tapa es etiquetado con nombre del compuesto, cantidad en gramos y ml de solvente utilizado, todo este etiquetado se hace con lápiz.

Una vez terminadas las soluciones se trasladan al laboratorio de Fotoluminiscencia y Raman para la medición de espectros de emisión y absorción.



Fotografía 4.2 de emisión de la solución.

En la fotografía 4.2 se puede observar emisión de la solución de quercetina en acetona.

---

### 4.3 Obtención de cristales.

Los cristales se obtuvieron a partir de las soluciones con diferentes solventes y concentraciones de quercetina y morina sobre distintos sustratos (vidrio, aluminio, tungsteno y sustrato de GaAs/In). Se realizaron cortes de vidrio, aluminio, tungsteno y GaAs/In de aproximadamente 0.5 o 1 centímetros. Los sustratos de aluminio, tungsteno y GaAs/In, fueron seleccionados debido a que son buenos conductores lo cual era necesario para que las muestras con los cristales pudieran ser analizadas en el microscopio de barrido (SEM).

A los sustratos de aluminio se les dio un tratamiento para que los cristales pudieran adherirse a la superficie para su análisis en el microscopio de barrido (SEM). El tratamiento consistió en lijar la superficie con el fin de obtener un acabado rugoso, se lavó con agua y jabón para quitar cualquier residuo de grasa, tierra o polvo, se enjuagó con suficiente agua, para posteriormente introducirlos en un vaso de precipitado con xileno hasta cubrir la superficie de los cortes. El vaso de precipitado se colocó en el ultrasonido a una temperatura aproximada de 40°C durante 5 minutos para posteriormente se enjuagarse con agua destilada. Se vuelven a colocar en el ultrasonido sin temperatura pero ahora con acetona y propanol. Una vez que se concluyó la limpieza con los diferentes solventes se colocan en una caja Petri de vidrio y se les realizó ataque químico con ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) en una proporción de 3 porciones de ácido por 1 porción de agua durante 3 minutos, pasado este tiempo se enjuagaron con abundante agua destilada repetidas veces hasta eliminar cualquier residuo del ácido. Con unas pinzas previamente limpias se toma cada uno de los cortes de aluminio y se secan con gas nitrógeno, se colocan en una caja Petri tapada con papel aluminio para evitar contaminación por polvo.

Una vez que se tienen los cortes de aluminio limpios y los otros dos sustratos (tungsteno, GaAs/In), se colocan en cajas Petri de vidrio y se les agrega las soluciones seleccionadas a distintas concentraciones, de Q y M, para que a partir de la evaporación y a temperatura ambiente se obtengan los cristales. Otra técnica que utilizamos para la obtención de cristales fue el crecimiento de fase de vapor. Esta técnica consistió en introducir una lámina de aluminio en un tubo de ensayo con tapa que contenía una solución en donde se observó que el cristal crecía en la lámina por encima de la solución.

Una vez que se ha evaporado por completo la solución se procede a observar en el microscopio óptico los depósitos que aparecen en los sustratos. Si los sustratos

contienen suficientes depósitos y se observa una buena adherencia pueden ser trasladados al microscopio de barrido (SEM) para su análisis.

#### 4.4 Instalación de medición de los espectros de emisión.

El trabajo consiste en medir y analizar los espectros de fotoluminiscencia de los compuestos elegidos (Quercetina (Q), Dihidroquercetina (DHQ) y Morina (M)) así como de las soluciones y los cristales obtenidos a partir de ellas.

Para las mediciones de los espectros de emisión hemos utilizado una instalación experimental que contiene un Monocromador TRIAX 550, y un detector de carga acoplada (CCD por sus siglas en inglés), enfriado por nitrógeno líquido. Tres distintas longitudes de onda: 633 nm (láser de HeNe) 532 nm y 405 nm (láseres de estado sólido) se utilizaron para la excitación óptica. Para evitar el calentamiento de las muestras, se mantuvo un nivel bajo de potencia óptica que es utilizado en materiales sólidos.

El esquema de la Fig. 4.3 muestra que el haz de la luz con la longitud de onda correspondiente es enfocado en la superficie de la muestra mediante un objetivo de microscopio con diferentes aumentos. La luz emitida, o dispersada por la muestra luego es recogida por el mismo objetivo, enviada al monocromador y luego registrada por el detector CCD. Una computadora mediante un software especializado convierte la intensidad de la señal medida en un espectro, que luego podemos analizar y comparar con espectros de otros compuestos.

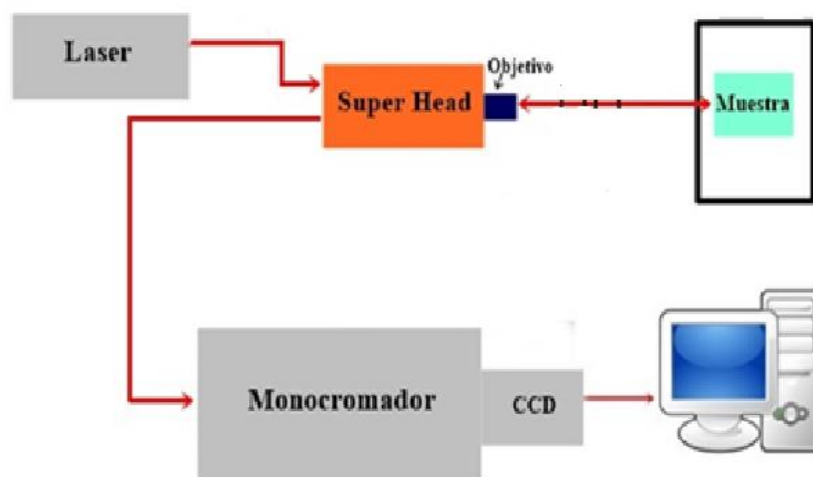


Fig. 4.3 Esquema de la instalación.

Para la medición de los espectros de emisión de todas las muestras tanto en polvo como soluciones y cristales se cuenta con una instalación (Fig. 4.4) equipada para la realización de este trabajo de investigación. Esta instalación se ubica en el Lab. 105 de Fotoluminiscencia y Raman en el Centro de Investigación en Físicoquímica de Materiales, en el edificio VAL3 del Ecocampus Valsequillo.

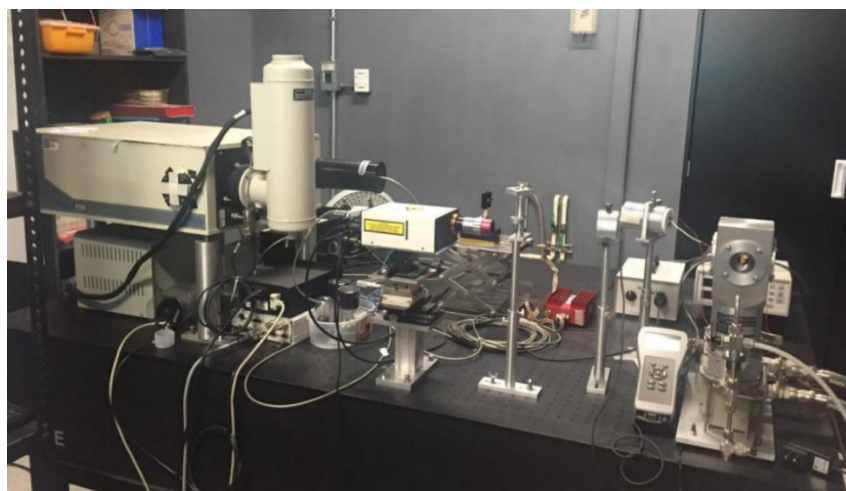


Fig. 4.4 Instalación experimental de medición de fotoluminiscencia y Raman.

## 4.5 Calibración

El coeficiente de reflexión de la rejilla de difracción es distinto para cada longitud de onda, por lo tanto, es necesario realizar calibración del monocromador, y con este propósito se adquirió una lámpara de halógeno calibrada. En la Fig. 4.5 están representados los dos espectros de esta lámpara: adquirido en nuestra instalación (curva roja) y el espectro de la misma lámpara adquirido en un equipo calibrado (curva negra). La curva de calibración, que será usada para todos los espectros adquiridos, la vamos a obtener dividiendo estas dos curvas en todo el rango espectral usado.

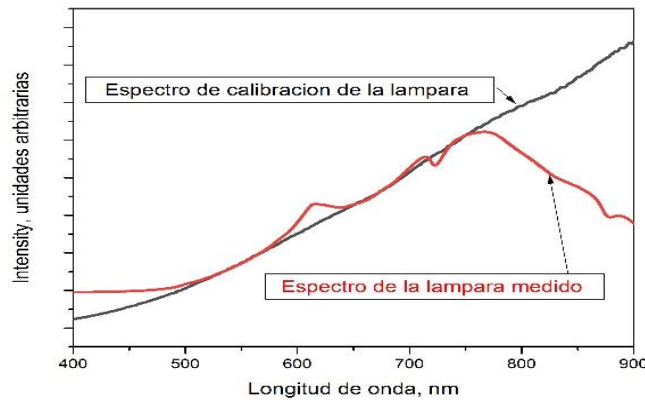


Fig. 4.5 Espectros de la lámpara de halógeno obtenidos por: nuestra instalación (curva roja), un equipo calibrado (curva negra).

Como se observa en el espectro de la lámpara, en la Fig. 4.5 aparecen dos picos en 620 y 720 nm que corresponden a las características de la rejilla de difracción. Estos picos pueden influir sobre los espectros medidos y por lo que el proceso de calibración es importante realizarlo.

#### 4.6 Selección de material de vidrio

Como existe en el mercado una cantidad variada de material de vidrio y plástico se realizaron mediciones a estos diferentes materiales con el fin de poder seleccionar el que tiene menos picos adicionales procedentes de su composición, que pudieran afectar los espectros tanto en la medición de los polvos como en las soluciones (Fig. 4.6).

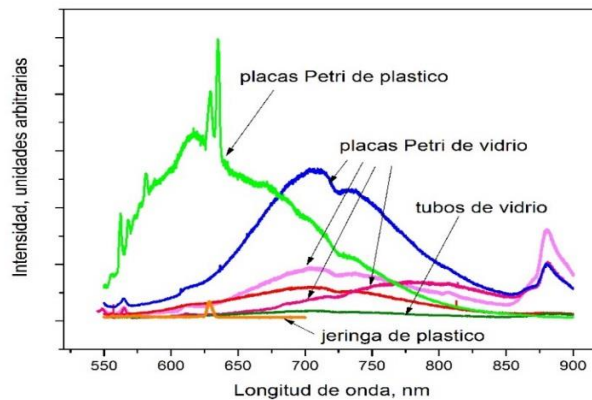


Fig. 4.6 Espectros de emisión de diferentes tipos de recipientes.

---

Como se muestra en la Fig. 4.6 todos los recipientes de plástico y algunos de los de vidrio mostraron espectros con picos que pueden ser confundidos con los picos de emisión del polvo y de las soluciones, por lo que los elimina como opciones para este estudio. Se han escogido y adquirido los que no presentaban picos en el rango analizado y cuyos picos de emisión eran despreciables. El recipiente adecuado para la medición del polvo es una caja petri de vidrio marca Shott y para las soluciones resulto ser un tubo de ensayo de vidrio con tapa marca Pyrex.

## Capítulo 5. Estudio de morfología de los cristales de quercetina y morina.

En este capítulo se describirá el procedimiento para la obtención de los cristales de quercetina y morina, así como el equipo utilizado para la obtención de imágenes en SEM y se realizará la descripción morfológica de los cristales obtenidos.

El microscopio electrónico de barrido SEM (por sus siglas en inglés) es un equipo que permite la observación y caracterización superficial no destructiva de materiales, empleando un haz de electrones en lugar de haz de luz para producir la imagen.

Para la obtención de las imágenes en nuestro estudio, se utilizó un microscopio electrónico SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) Magellan 400 (FEI) en Integrated Imaging Facility de la Universidad de Notre Dame en Estados Unidos, el cual utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía, se utilizó el modo integral para la obtención de imágenes de alta resolución con la posibilidad de controlar la velocidad y el tiempo de escaneo en las muestras. Se permite trabajar a muy bajas potencias y minimiza el efecto de carga en especímenes no conductores y así evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

Todos los cristales fueron obtenidos de las soluciones a diferentes concentraciones y a partir de la evaporación con diferentes temperaturas. Los cristales obtenidos fueron analizados en un microscopio SEM.

Los cristales se obtuvieron a partir de soluciones con diferentes solventes y concentraciones de quercetina sobre distintos sustratos (vidrio, aluminio, tungsteno y sustrato de GaAs/In). Los sustratos de aluminio, tungsteno y GaAs/In, se eligieron debido a que son buenos conductores lo cual era necesario para que las muestras con los cristales pudieran posteriormente ser analizadas en el microscopio de barrido (SEM). Se observó que los cristales que crecieron en vidrio tuvieron un crecimiento similar al de los demás sustratos.

### Muestra 1

En la muestra 1 los cristales fueron obtenidos sobre el sustrato de tungsteno a partir de la evaporación de la solución de quercetina en metanol con una concentración de 4mg/15 ml a 3°C.

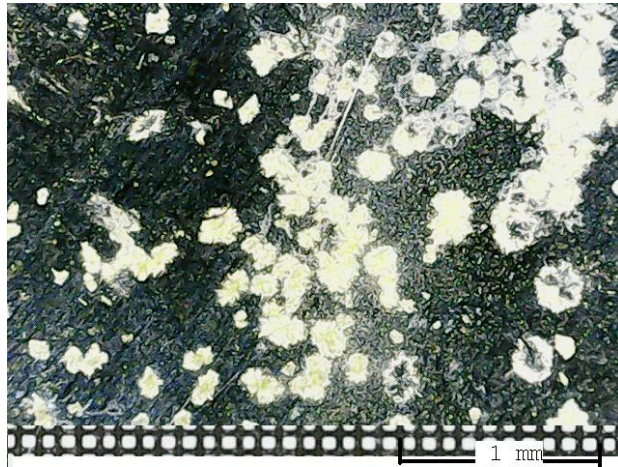


Fig. 5.1 imagen de muestra 1 en microscopio óptico.

En la Fig. 5.1 se presenta la imagen de la muestra 1 obtenida en el microscopio óptico. Los cristales tienen un tamaño de aproximadamente de 200  $\mu\text{m}$ .

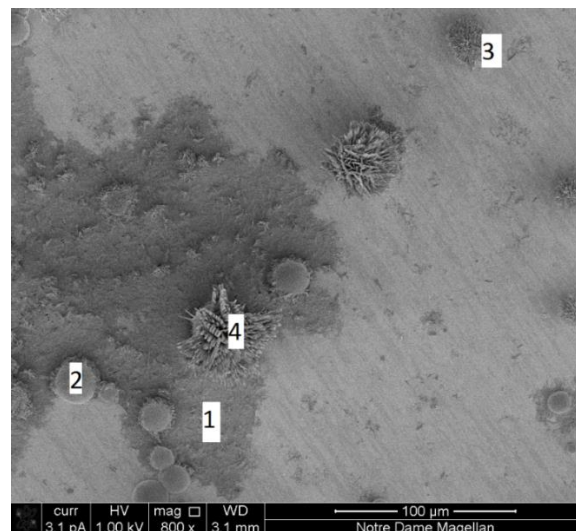


Fig. 5.2 imagen de la muestra 1 obtenida en SEM.

En la Fig. 5.2 se observan diferentes etapas de crecimiento de los cristales. Primero se forma una capa delgada en el sustrato (punto 1), posteriormente sobre esta capa, inicia el crecimiento de una formación redonda (punto 2). En las superficies redondas empiezan a crecer cristales en forma de laminillas (punto 3), estas laminillas se alargan y terminan en punta afilada tipo aguja (punto 4).

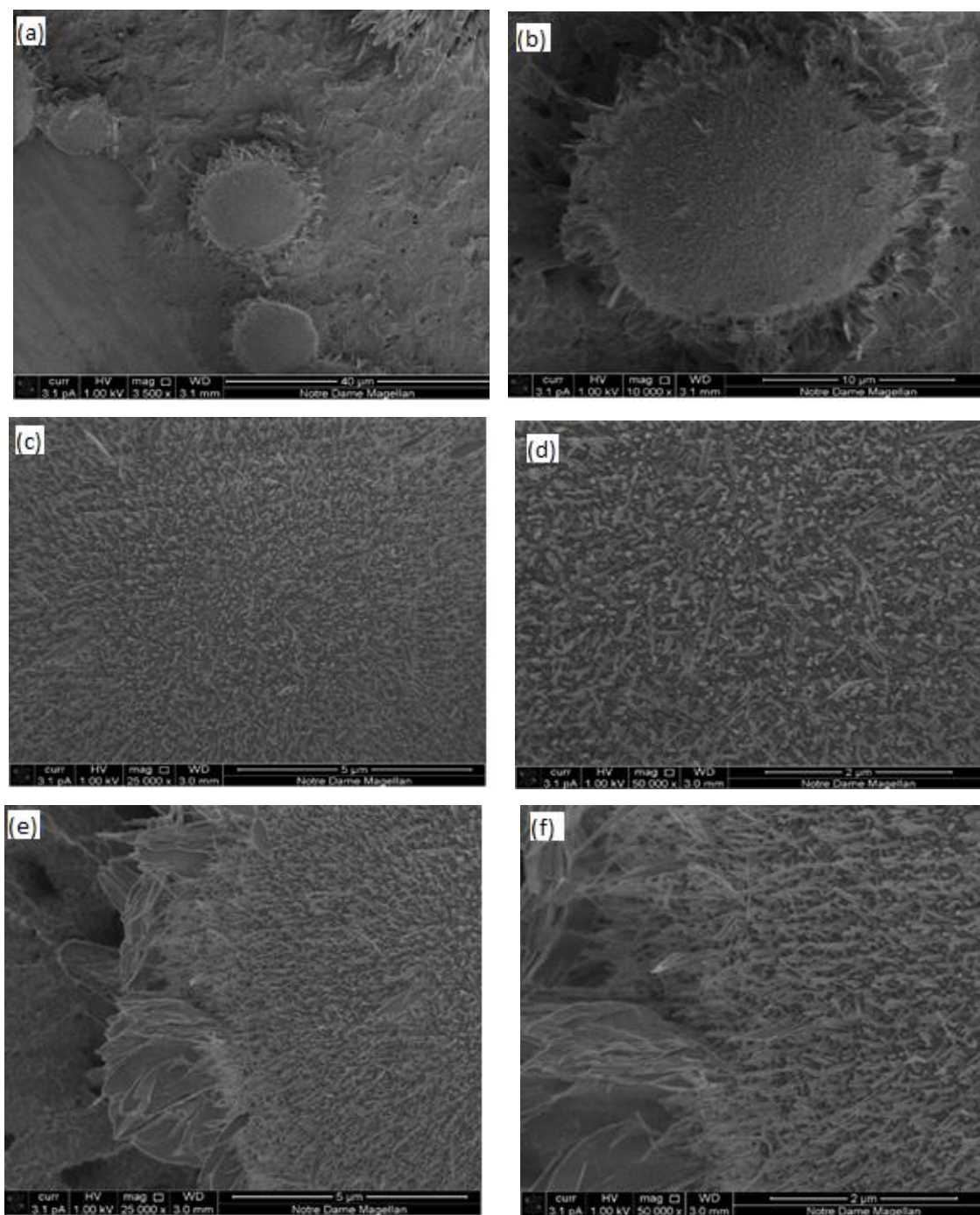


Fig. 5.3 imágenes de muestra 1 (punto 2) a diferentes aumentos.

En la Fig. 5.3 (a y b) se presentan imágenes correspondientes a la segunda etapa de crecimiento de la formación redonda a diferentes aumentos. En (c y d) se observa con más detalle el crecimiento de pequeños cristales y en (e y f) se muestra el crecimiento en la parte lateral. Se observa que en la parte lateral el crecimiento es

mayor que en la parte central, debido a que la solución en la parte lateral permanece por más tiempo.

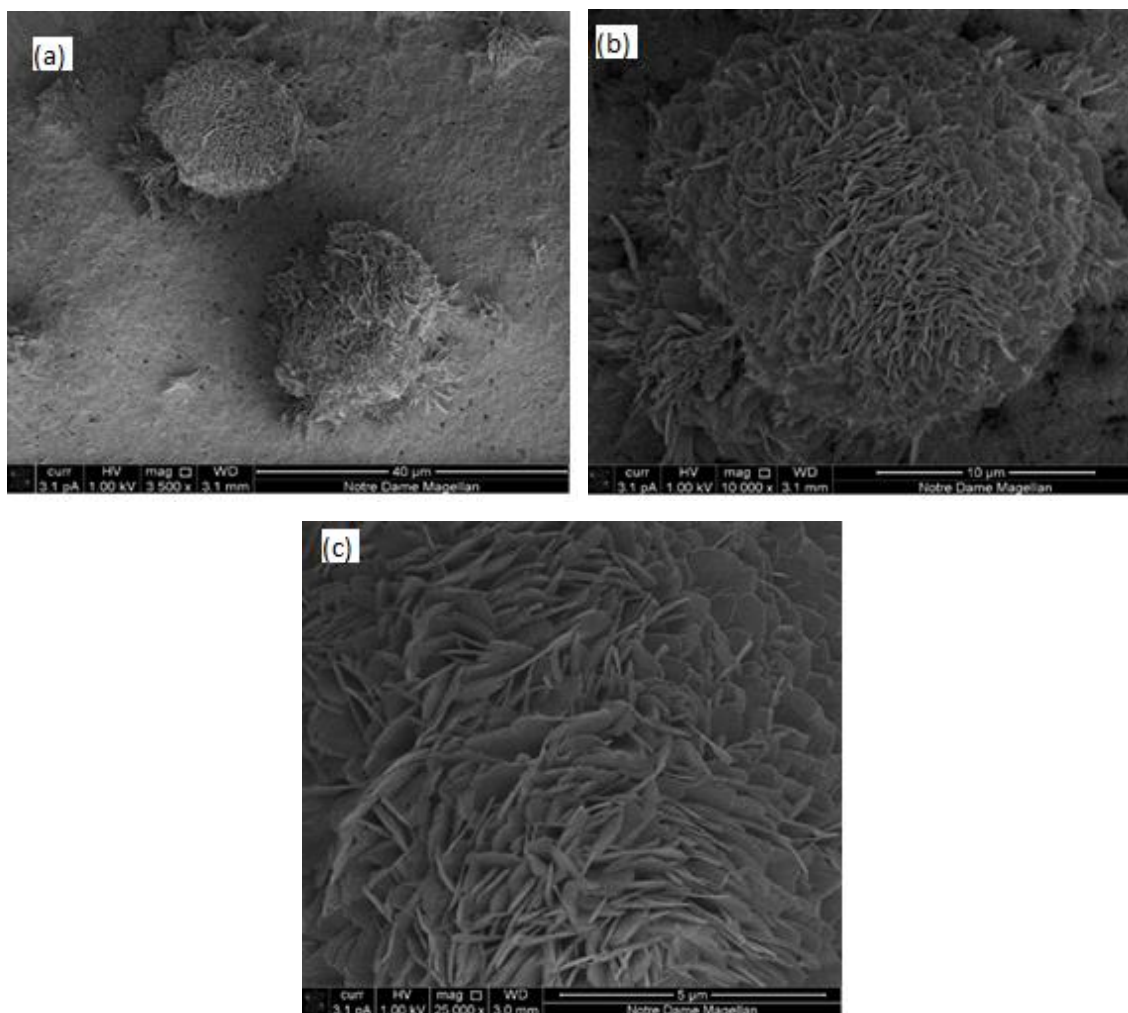


Fig. 5.4 imágenes de la muestra 1 (punto 3) a diferentes aumentos.

En la Fig. 5.4 (a, b y c) se muestra la tercera etapa de crecimiento. Se puede observar que en la parte central de la formación redonda continúan creciendo los cristales en forma de laminillas.

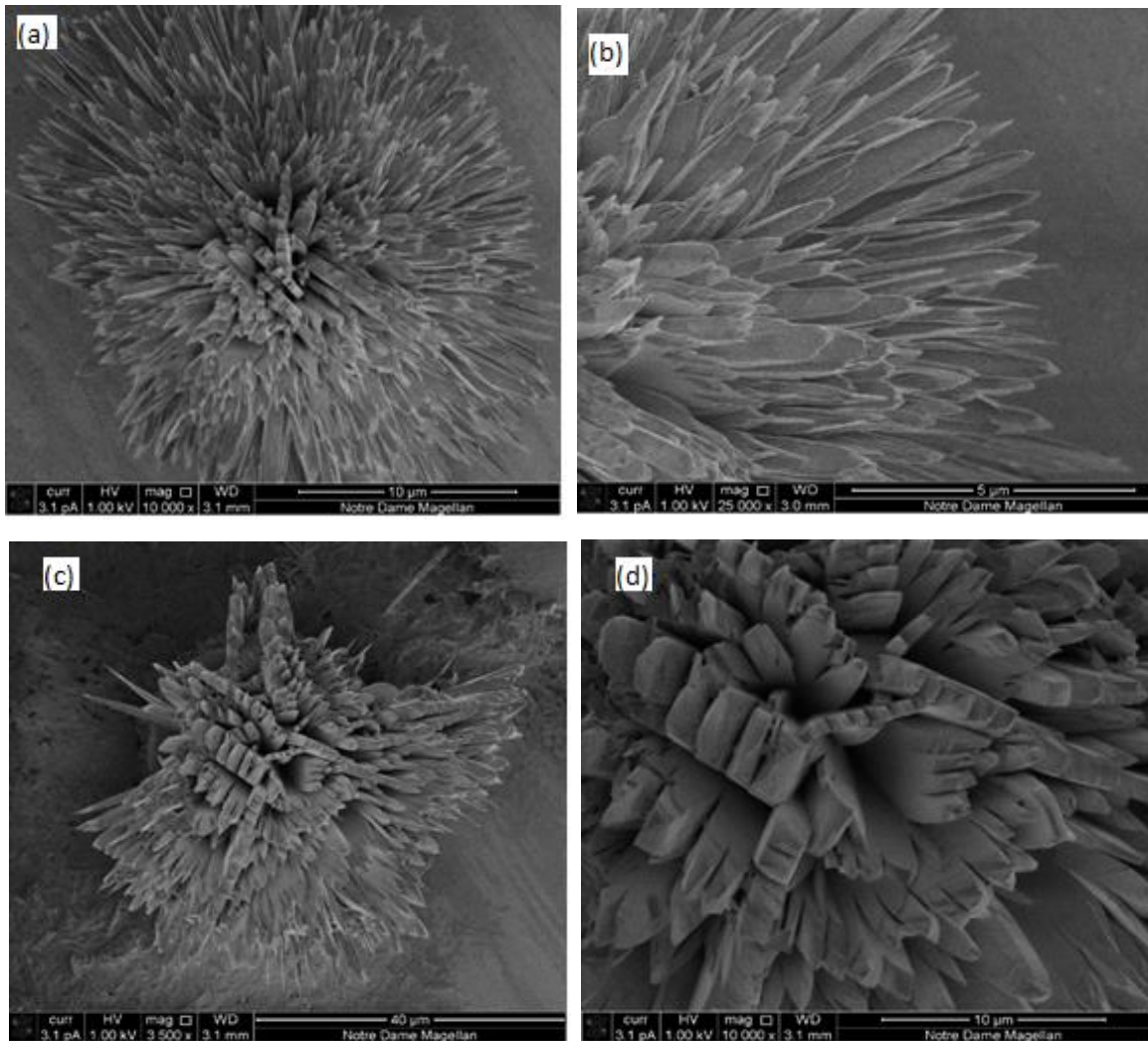


Fig. 5.5 imágenes de la muestra 1 (punto 4) a diferentes aumentos.

En la Fig. 5.5 (a, b, c y d) se observa la última etapa de crecimiento en donde las laminillas en la parte central toman forma alargada con una terminación tipo aguja. En la parte más alta de los cristales se observa que las puntas de las agujas están rotas, esto es probablemente a consecuencia del proceso de transportación de las muestras.

#### Muestra 2

En la segunda muestra los cristales fueron obtenidos sobre el sustrato de GaAs/In a partir de la evaporación de la solución de quercetina en acetona con una concentración de 10mg/4ml a temperatura ambiente.

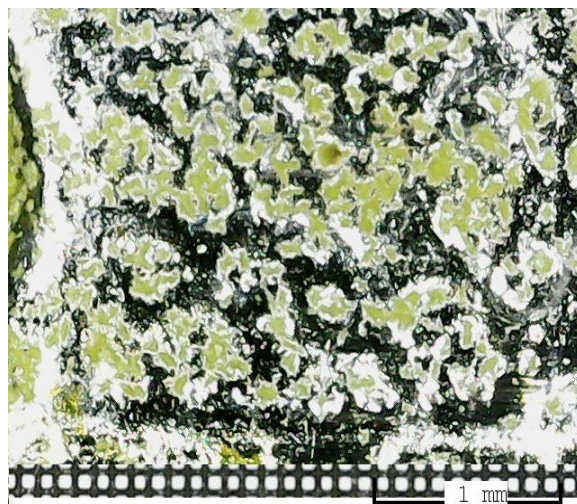


Fig. 5.6 imagen de 2 muestra en microscopio óptico.

En la Fig. 5.6 se presenta la imagen en microscopio óptico de los cristales, obtenidos sobre el sustrato de GaAs cubierto por In, los cristales crecieron sobre el In, tienen tamaño característico de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ .

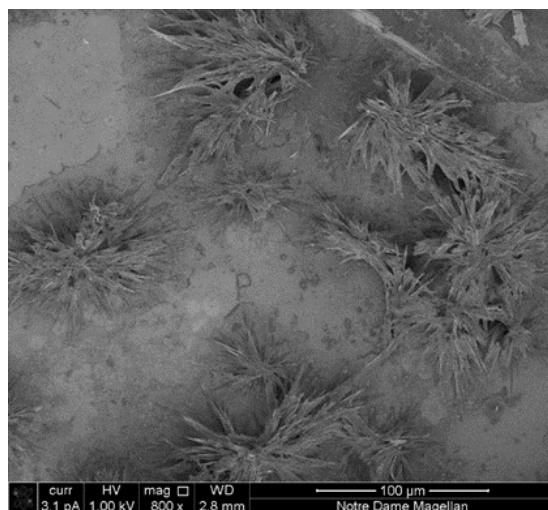


Fig. 5.7 imagen de muestra 2 en SEM.

En la Fig. 5.7 se puede observar los cristales en forma de laminillas con terminación puntiaguda.

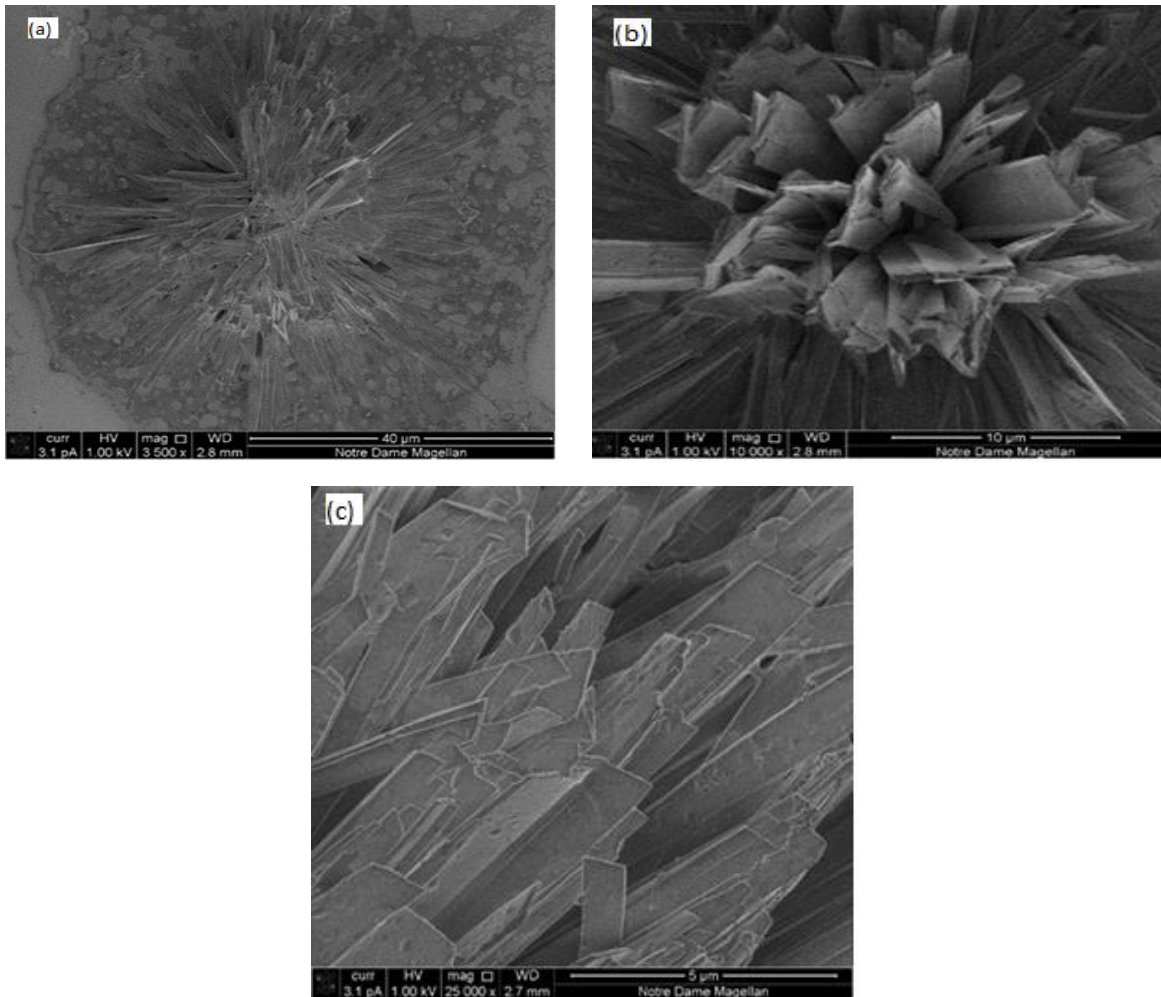


Fig. 5.8 imágenes de muestra 2 en SEM

En la Fig. 5.8 (a) se muestra otro cristal crecido en este sustrato con el mismo crecimiento de laminilla, en (b y c) se muestra con mayor aumento el centro del cristal en donde podemos observar que algunas puntas están rotas debido a la transportación.

### Muestra 3

En la muestra 3 los cristales fueron obtenidos sobre el sustrato de tungsteno a partir de la evaporación de la solución de quercetina en acetona con una concentración de 10mg/4ml a temperatura ambiente.

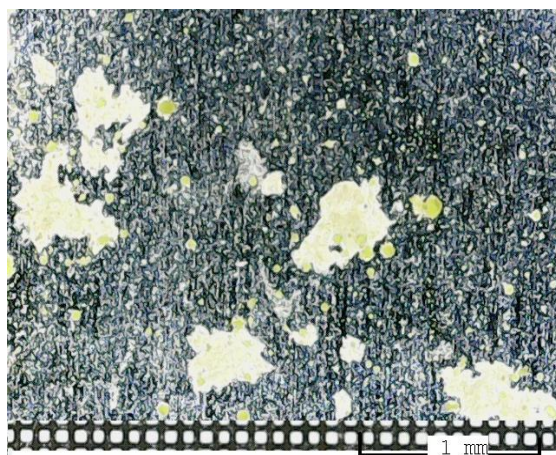


Fig. 5.9 Imagen de 3 muestra en microscopio óptico.

En la Fig. 5.9 se observan cristales de distintos tamaños de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  a 400 o 500  $\mu\text{m}$ .

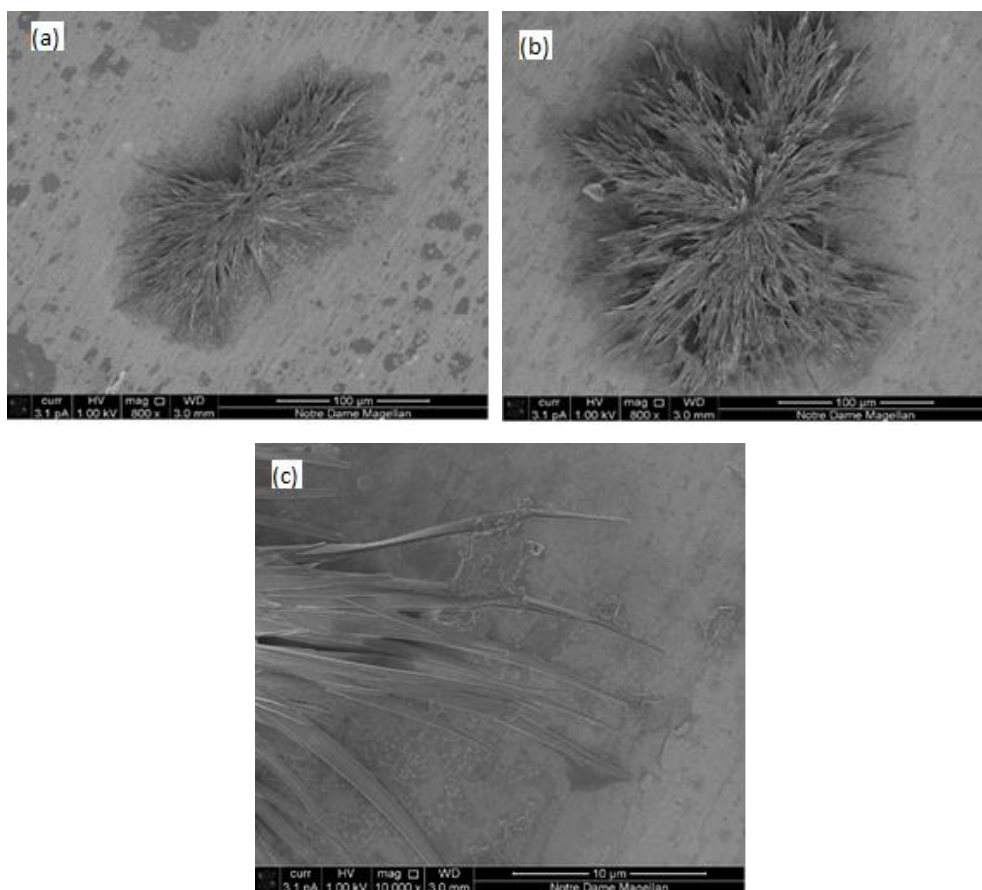


Fig. 5.10 imágenes de muestra 3 en SEM.

En la Fig. 5.10 (a, b y c) se obtienen imágenes de diferentes puntos de crecimiento observando que estos cristales tienen forma semejante, es decir, forma de laminillas con terminación puntiaguda.

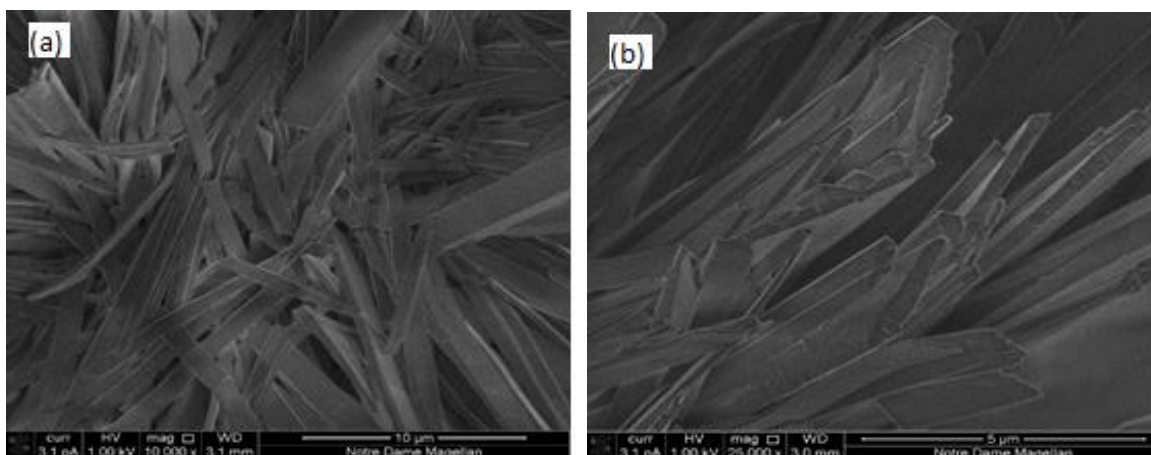


Fig. 5.11 imágenes de muestra 3 en SEM

En la Fig. 5.11 (a y b) se observan los cristales que en la parte superior de la formación se encuentran rotos y encimados.

Los cristales crecidos sobre la lámina de tungsteno tienen forma muy similar a los crecidos sobre el sustrato de AsGa/In descritos en la muestra anterior (forma de laminillas con terminación tipo aguja muy puntiaguda).

#### Muestra 4

En la muestra 4 los cristales fueron obtenidos sobre el sustrato de tungsteno y a partir de la evaporación de la solución de quercetina en metanol y hexano a una concentración de 5mg/2ml a temperatura ambiente. Se utilizó la combinación de dos solventes: uno con gran solubilidad (metanol) y el otro con pequeña solubilidad (hexano).

En esta muestra se analizaron 3 diferentes puntos. Estos cristales son de menor tamaño que los anteriormente descritos.

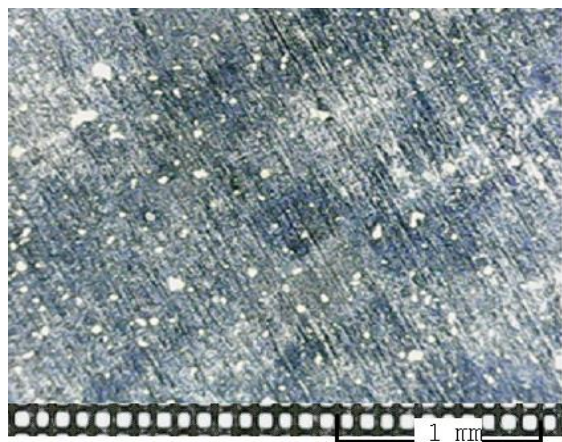


Fig. 5.12 imagen de muestra 4 en microscopio óptico.

En la Fig. 5.12 se presenta una imagen de la muestra 4 en microscopio óptico donde se observa que los cristales son de menor tamaño en comparación con los anteriormente descritos.

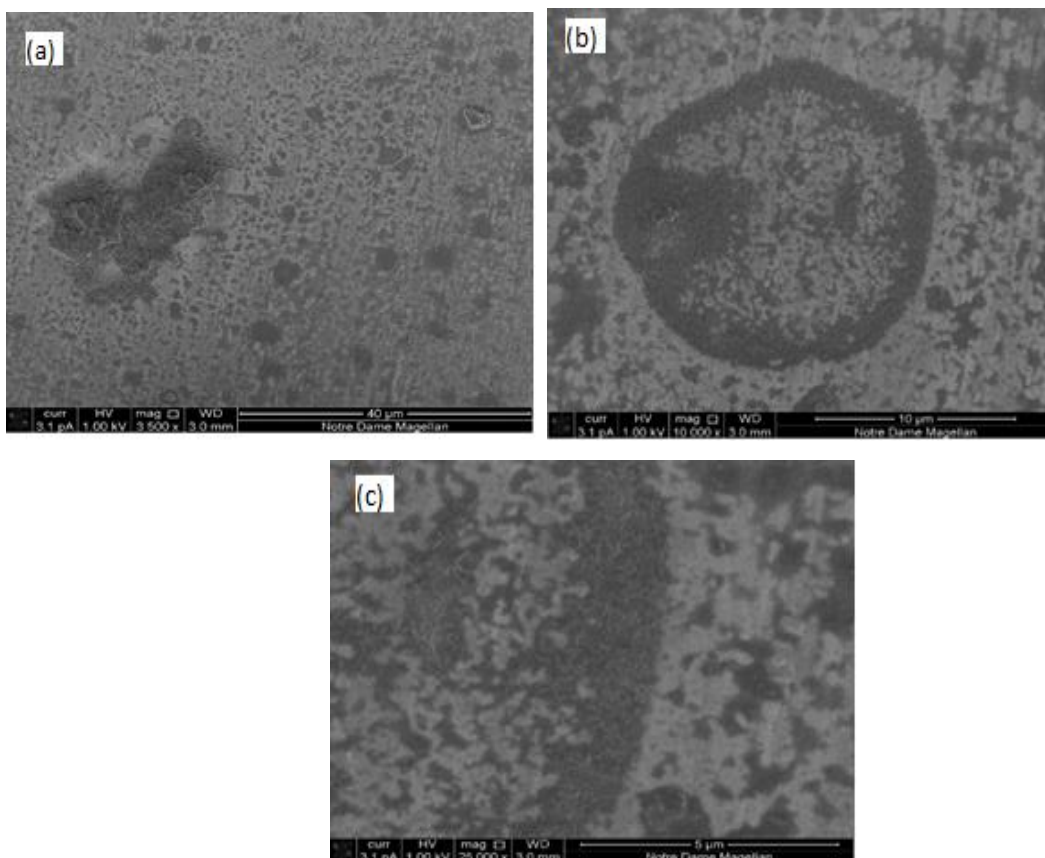


Fig. 5.13 Imágenes obtenidas de la muestra 4 en SEM.

En la Fig. 5.13 (a, b y c) se observan manchas en la superficie del sustrato, además de que los cristales son más densos creció uno más cerca de otro.

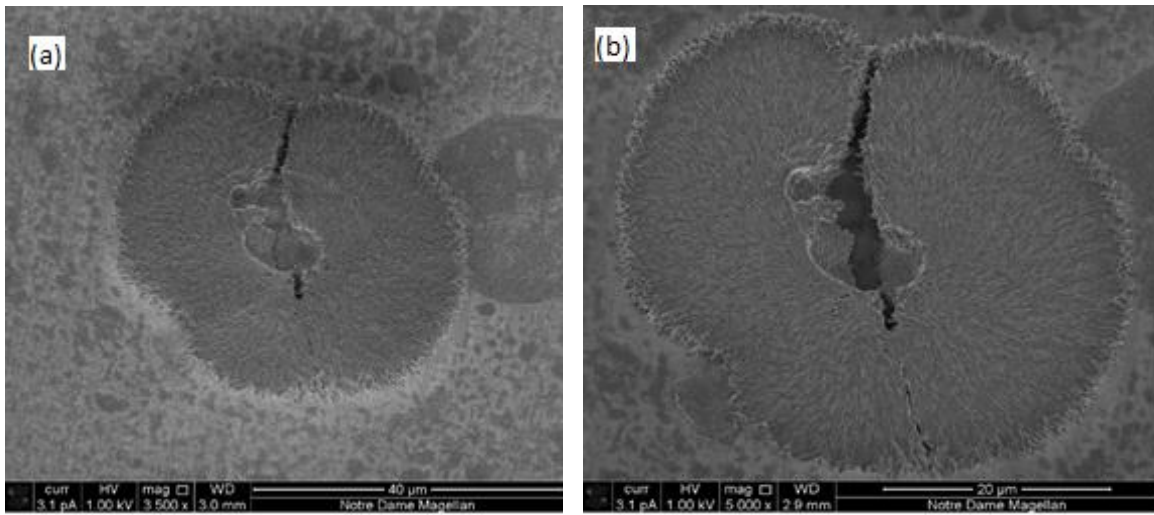
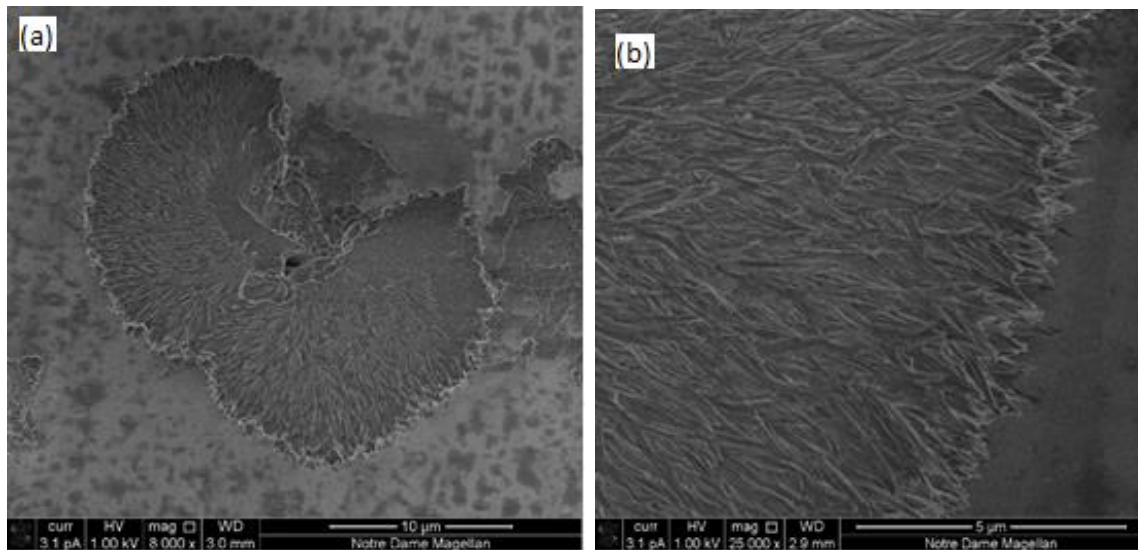


Fig. 5.14 imágenes de muestra 4 en SEM.

En la Fig. 5.14 (a y b) se muestra otro punto a diferente escala, se puede observar una fractura en el centro del cristal el cual tiene una forma semi redonda.



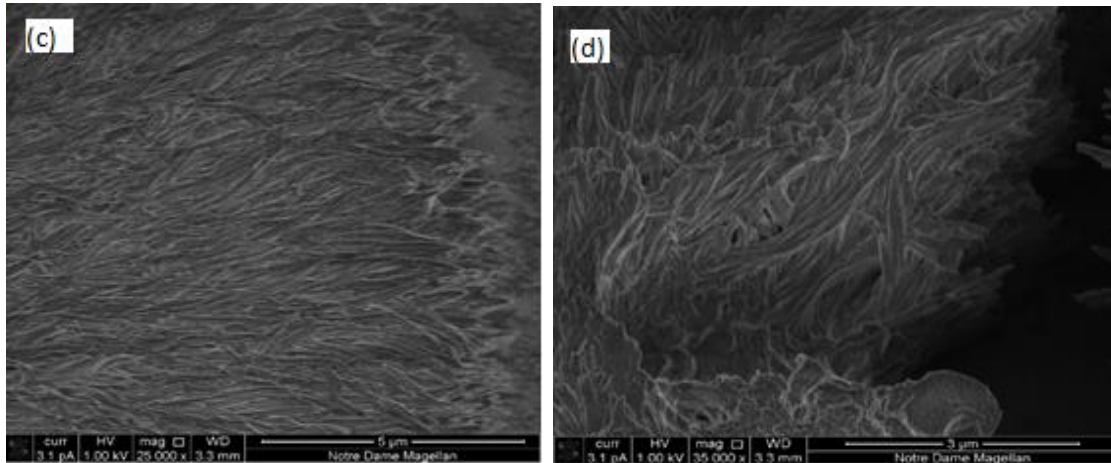


Fig. 5.15 imágenes de muestra 4 en SEM

En la Fig. 5.15 (a y b) se muestra otro punto de crecimiento y se observa un cristal en forma de coral con la terminación de cristales tipo aguja, en la Fig. 5.15 (c) se toma una imagen del centro y con profundidad donde se observa el crecimiento del cristal donde tiene la misma forma en la parte lateral y central y en la Fig. 5.15 (d) es el mismo análisis que en (a) pero en diferente zona en la superficie, observando que el crecimiento es muy denso.

#### Muestra 5

En la muestra 5 los cristales fueron obtenidos sobre el sustrato de aluminio y a partir de la evaporación de la solución de quercetina en metanol y hexano a una concentración de 5mg/2ml a temperatura ambiente.

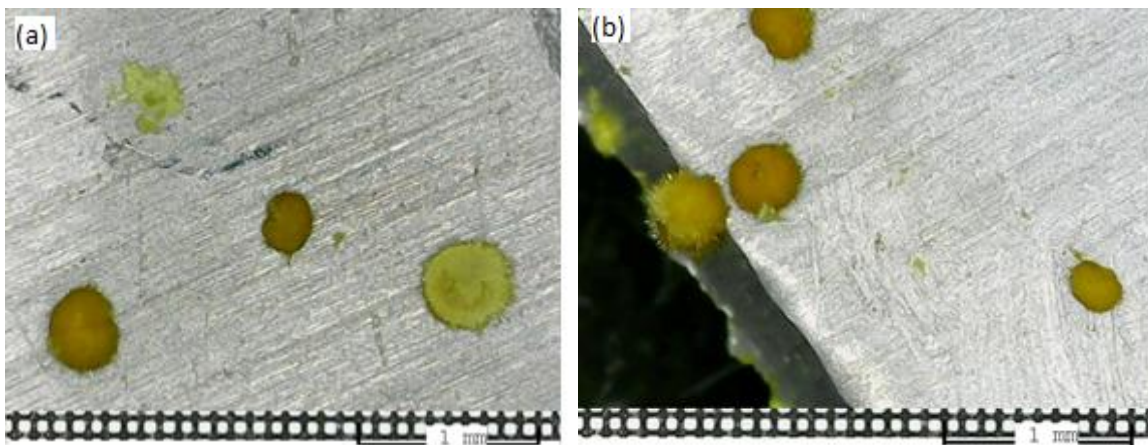


Fig. 5.16 imágenes de muestra 5 en microscopio óptico.

En la Fig. 5.16 (a, b) se muestran imágenes en el microscopio óptico donde se observan los cristales crecidos con diferentes tamaños sobre la superficie y otros que crecieron a la orilla del sustrato.

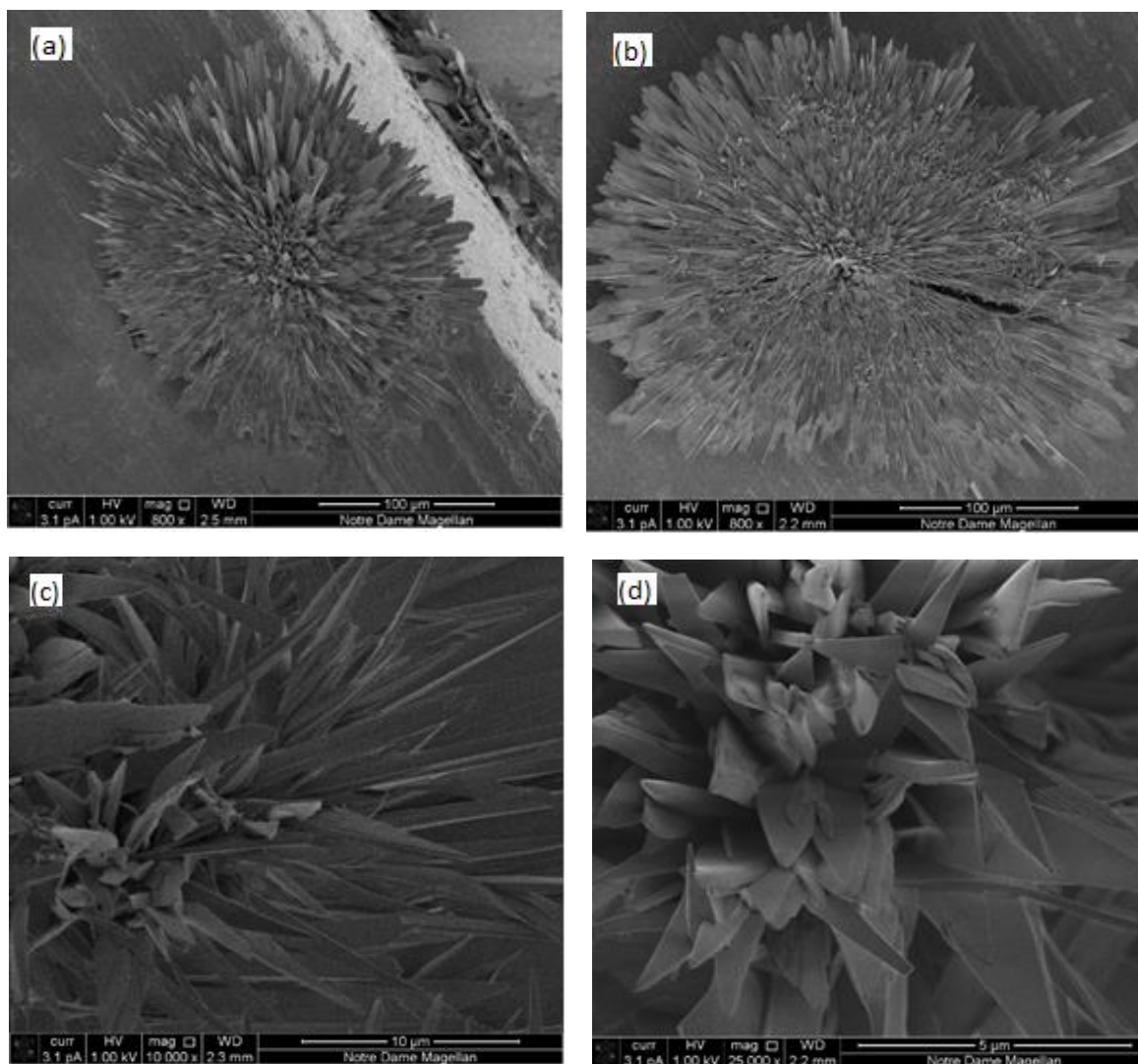


Fig. 5.17 imagen de muestra 5 en SEM.

En la Fig. 5.17 (a) se muestra la imagen del cristal crecido en la orilla del sustrato de aluminio donde se observa una formación en forma de laminilla y con terminación en punta, en la Fig. 5.17 (b) se observa el crecimiento del cristal pero en la superficie del sustrato con las mismas características (laminilla y con terminación en punta). En la Fig. 5.17 (c y d) se observa el crecimiento en el centro de los cristales, en donde se puede observar laminillas con terminación en punta.

Después de realizar la búsqueda bibliográfica sobre cristales de quercetina, encontramos que aunque es el flavonoide más estudiado, los trabajos en donde se reportan cristales son muy escasos. Sin embargo, no en todos los trabajos se reportan imágenes de SEM de cristales de quercetina pura. En los artículos que encontramos y revisamos [24][14][25][26], se muestran imágenes de SEM de cristales de quercetina donde se puede observar que estos tienen mucha similitud entre sí, así como a los que nosotros hemos obtenido en este trabajo. Pudimos observar que no importa el método que se haya utilizado para el crecimiento de los cristales de quercetina, estos son cristales tipo aguja, similares entre sí en cuanto a su forma y tamaño característico.

### Estudio de cristales de morina.

#### Muestra 1

En la muestra 1 los cristales de morina fueron obtenidos sobre el sustrato de aluminio y a partir de la evaporación de la solución de morina en acetona 2.5 mg/5 ml a temperatura ambiente.

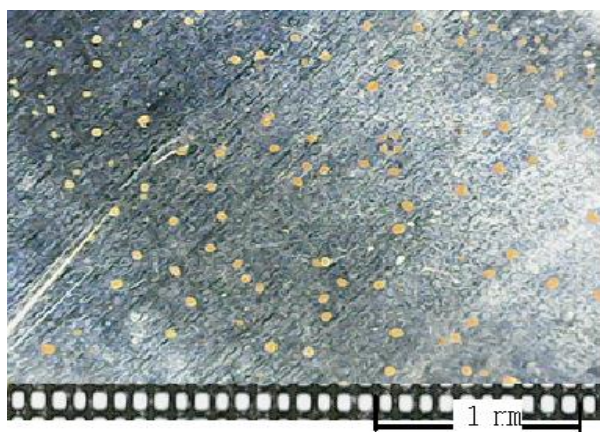


Fig. 5.18 imagen de muestra 1 de morina en microscopio óptico.

En la Fig. 5.18 se presenta la imagen obtenida en el microscopio óptico de morina en sustrato de aluminio donde se puede observar los cristales formados.

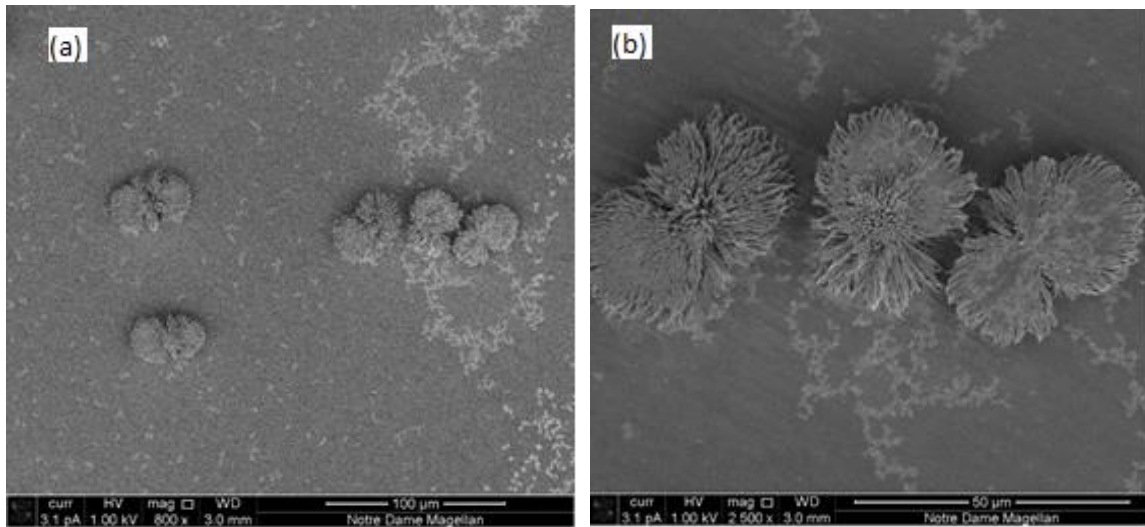
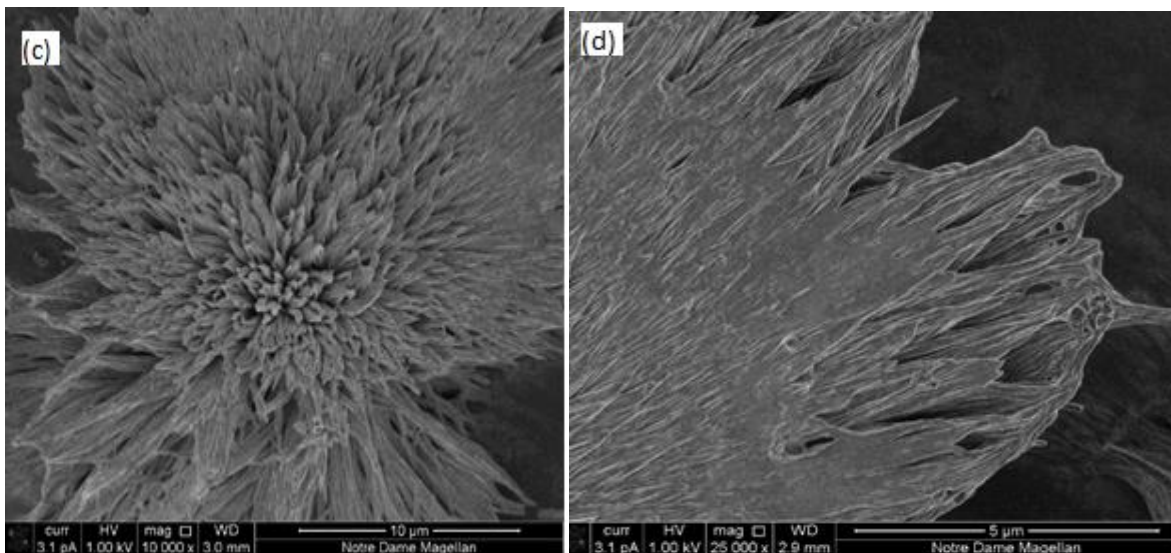


Fig. 5.19 imágenes obtenidas de muestra 1 de morina en SEM.

En la Fig. 5.19 (a, b) se muestran las imágenes de los cristales de morina crecidos en sustrato de aluminio, donde se observan que los cristales se juntan tomando forma circular.



En la Fig. 5.19 (c) se observa el crecimiento en la parte central del cristal es forma de laminilla en terminación puntiaguda, en (d) se observa el crecimiento del cristal en picos, sin embargo estos se encuentran en su mayoría unidos.

Al realizar la búsqueda bibliográfica sobre cristales de morina, encontramos que no existen muchos artículos donde reporten este flavonoide y además son muy escasos

los trabajos en donde se presentan imágenes de SEM de estos cristales. En los artículos encontrados [27][28][29], en donde se muestran imágenes de SEM de cristales de morina se puede observar que estos tienen mucha similitud a los que nosotros hemos obtenido en este trabajo. Podemos observar que en todos los métodos de crecimiento utilizados se obtiene la misma forma de cristal.

Los cristales de morina son cristales tipo aguja similares entre sí en cuanto a su forma y tamaño característico.

## Conclusiones.

Después de observar y analizar la morfología de los cristales de los compuestos de quercetina y morina podemos concluir:

1. El solvente utilizado (metanol, metanol y hexano, acetona) no influye sobre el crecimiento del cristal.
2. Todos los cristales de quercetina obtenidos tienen una morfología similar.
3. El material del sustrato no influye en el crecimiento de los cristales.
4. Quercetina y morina tienen similitud en la forma del cristal de tipo aguja, no así en su tamaño, se observa que los cristales de morina son más pequeños en comparación con los de quercetina.
5. Todos los cristales se parecen entre sí, tanto los reportados anteriormente por otros autores como los obtenidos en este trabajo.

## Capítulo 6. Espectros de fotoluminiscencia de quercetina, dihidroquercetina y morina.

Continuaremos con la exposición de los espectros de FL de los tres compuestos estudiados. En todas las mediciones la longitud de onda de excitación fue de 405 nm. Para obtener los espectros se utilizó la instalación descrita en el capítulo de desarrollo experimental.

### 6.1 Espectros de fotoluminiscencia de polvos de Quercetina (Q), Dihidroquercetina (DHQ) y Morina (M).

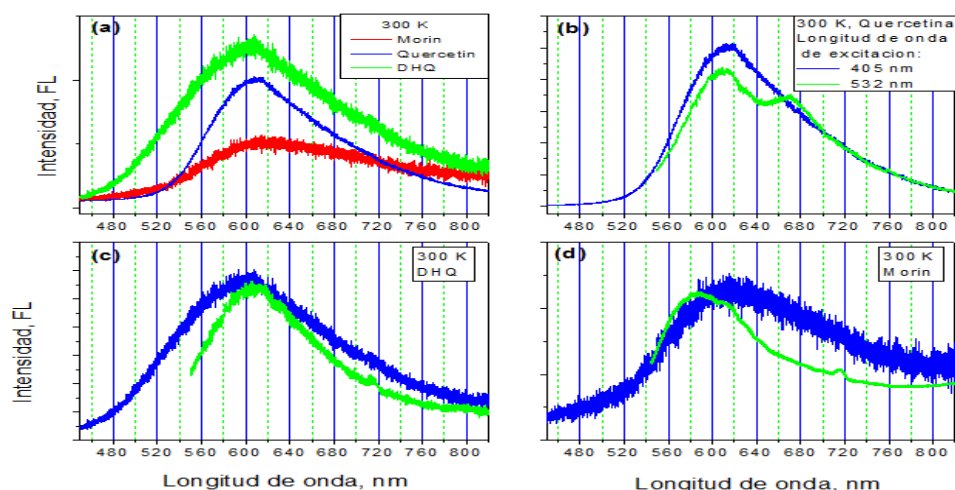


Fig. 6.1 Espectros de emisión de polvos de Q, DHQ y M. (a) espectros de emisión de Q, DHQ y M obtenidos con la excitación de 405 nm, (b), (c) y (d) espectros de Q (DHQ y M) obtenidos con la excitación de 405 nm (curva azul) y 532 nm (curva verde).

Los espectros de FL de los polvos de los tres compuestos Q, DHQ y M fueron medidos a temperatura ambiente usando dos distintas longitudes de onda de excitación, 405 nm y 532 nm. Todos los polvos fueron medidos tal como fueron recibidos del proveedor, es decir, sin ningún tratamiento adicional. Para comparar los espectros entre sí, en la Fig. 6.1a se presentan los tres espectros medidos con la excitación de 405 nm. Los espectros de emisión de estos compuestos son anchos, tienen un solo máximo el cual coincide en los tres compuestos y se sitúa en aproximadamente 615 nm. Además, los semianchos de los tres espectros son similares. El hecho de que los espectros de emisión son anchos nos hace suponer que estos pueden contener varios picos de emisión cuya suma define la forma del espectro medido. Con el fin de revelar la presencia de otros máximos de emisión en el espectro, hemos usado otra longitud

de onda de excitación, 532 nm. En las Fig. 6.1 (b), (c) y (d) comparamos los espectros de emisión de polvo de Q, DHQ y M excitados con dos diferentes longitudes de onda, 405 nm y 532 nm. En estas Fig. los espectros de FL obtenidos con la excitación de 405 nm son los mismos que los espectros presentados en la Fig. 6.1 (a). Bajo la fotoexcitación con mayor longitud de onda (532 nm) en el espectro de FL del polvo de Q se observan dos picos, en 615 y en 670 nm. Podemos suponer que estos dos picos también están presentes en el espectro obtenido usando la fotoexcitación con 405 nm, ya que el pico en 670 nm puede tener la menor intensidad y un gran semiancho, y de este modo la suma de estos dos picos puede resultar en un solo pico ancho del espectro de FL. Por otro lado, la excitación selectiva, es decir, el cambio de la longitud de onda de excitación no ha arrojado alguna información nueva en el caso de DHQ y M, ya que en estos compuestos los picos adicionales no fueron observados en los espectros de FL excitados con otra longitud de onda.

## 6.2 Espectros de fotoluminiscencia de cristales de Quercetina, Dihidroquercetina y Morina

Los espectros de emisión de los cristales obtenidos a partir de las soluciones (procedimiento de obtención de estos cristales se encuentra descrito en el capítulo de desarrollo experimental) fueron medidos a varias temperaturas. A continuación presentamos los espectros obtenidos a temperatura ambiente y a 10 K.

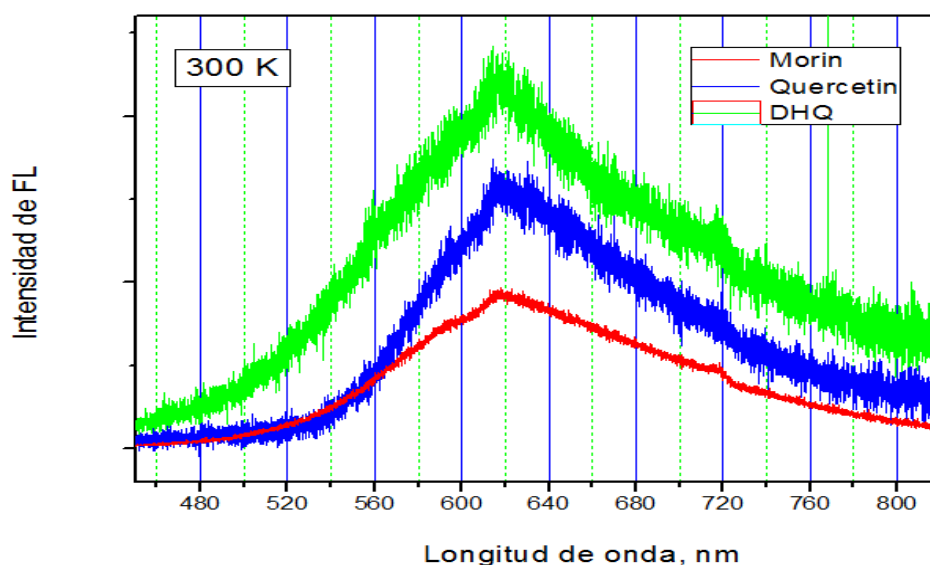


Fig. 6.2 Espectros de emisión de cristales de Q, DHQ y M a 300K

En la Fig. 6.2 se muestran los espectros medidos a 300 K, la intensidad está representada en unidades arbitrarias con el fin de facilitar su comparación. Los espectros de los cristales de los tres compuestos son similares entre si y también se observa que hay mucha similitud entre los espectros de los polvos y de los cristales: la posición de los máximos de estos espectros coincide y sus semianchos también tienen valores similares.

La similitud entre los espectros de polvo y los espectros de los cristales indica que los polvos de estos compuestos están formados de los mismos cristales. La misma conclusión puede estar hecha si comparamos las imágenes obtenidas en SEM en los cristales y en polvos. En la referencia [24][26] las imágenes de polvo de quercetina obtenidas en SEM muestran que este polvo contiene pequeños cristales rotos que tienen la misma forma y el tamaño característico que los cristales de quercetina reportados en literatura y los obtenidos por nosotros.

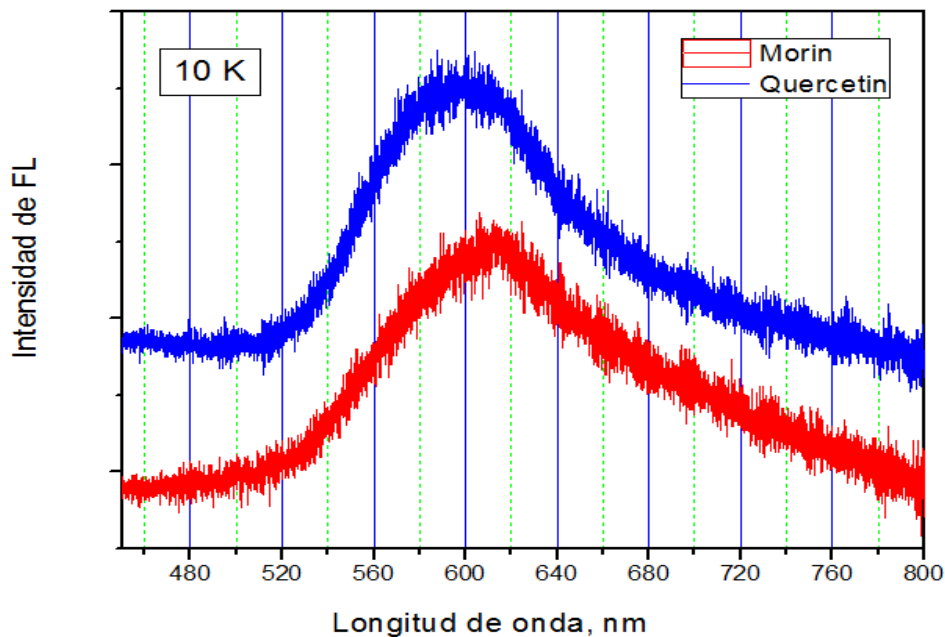


Fig. 6.3 Espectros de emisión de cristales de Q y M a 10 K.

En la Fig. 6.3 se muestran los espectros de emisión de los cristales de Q y M medidos a 10 K. Solo se presentan los espectros de cristales de Q y M a esta temperatura porque solo estos cristales fueron crecidos en sustratos metálicos y analizados en SEM.

Hemos desplazado estos espectros para poder observarlos mejor. Podemos notar que a baja temperatura los espectros siguen teniendo un solo máximo y el único cambio observable es que su semiancho disminuye en aproximadamente 30-40 nm lo que corresponde a 30% del semiancho del espectro medido a temperatura ambiente.

### 6.3 Espectros de fotoluminiscencia de soluciones de Quercetina, Dihidroquercetina y Morina en distintos solventes.

Para aclarar la influencia del solvente sobre la dispersión de las moléculas, fueron elegidos tres solventes representativos: metanol como un solvente polar prótico, acetona como polar aprótico y cloroformo como solvente no polar. (Los estudios anteriores han demostrado que tanto el polvo de Q tienen una solubilidad muy baja en el agua).

A continuación, se presentan los espectros de emisión de las soluciones de Q, DHQ y M en metanol, acetona y cloroformo.

Espectros de fotoluminiscencia de soluciones de Quercetina en metanol, acetona y cloroformo.

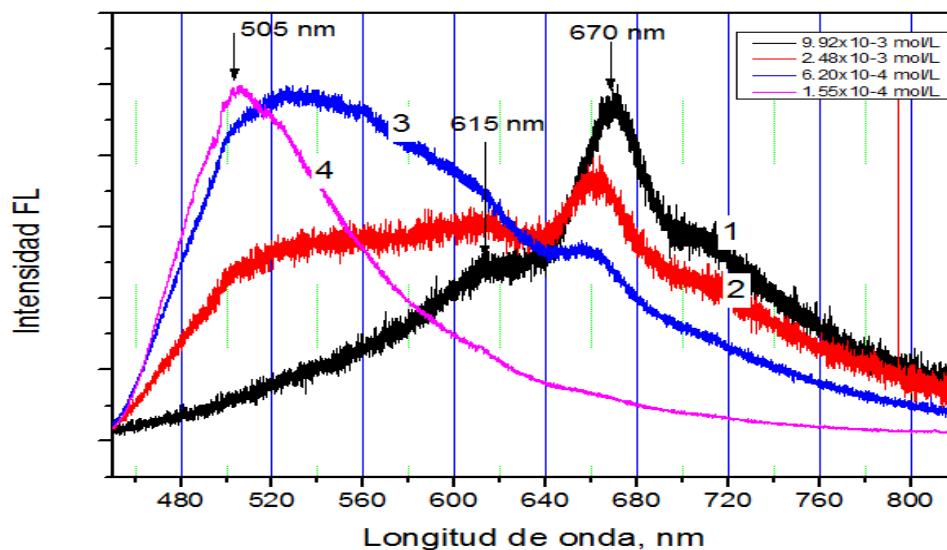


Fig. 6.4 Espectros de emisión de soluciones de Q en metanol con diferentes concentraciones: 1-  $9.92 \times 10^{-3}$  mol/L, 2-  $2.48 \times 10^{-3}$  mol/L, 3-  $6.20 \times 10^{-4}$  mol/L, 4-  $1.55 \times 10^{-4}$  mol/L.

En la Fig. 6.4 se muestran los espectros de emisión de las soluciones de Q en metanol con diferentes concentraciones. Para facilitar la comparación, los espectros fueron normalizados a 1. El espectro de emisión de la solución con mayor concentración

(curva 1) tiene dos picos: uno en 670 nm y el otro en 615 nm. En el espectro de emisión de la solución con menor concentración (curva 2) además de estos dos picos se observa en 505 nm el tercer pico con menor intensidad. En el espectro de emisión 3 se observa que la intensidad del primer pico está disminuyendo y la intensidad del tercer pico aumenta. En el espectro de emisión de la solución con la menor concentración (curva 4) solo se observa el pico en 505 nm.

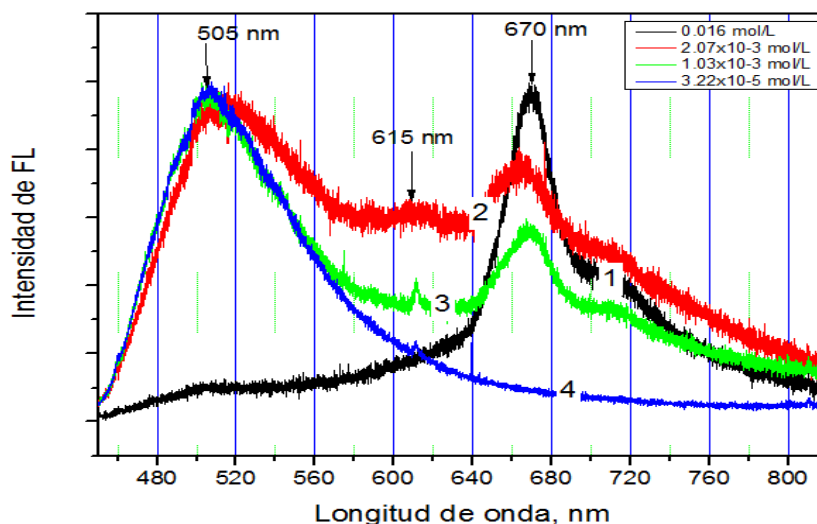


Fig. 6.5 Espectros de emisión de soluciones de Q en acetona a diferentes concentraciones: 1- 0.16 mol/L, 2-  $2.07 \times 10^{-3}$  mol/L, 3-  $1.03 \times 10^{-3}$  mol/L, 4-  $3.22 \times 10^{-5}$  mol/L.

En la Fig. 6.5 se muestran los espectros de las soluciones de Q a diferentes concentraciones en acetona. Igual que en los espectros de las soluciones en metanol, en el espectro de emisión con mayor concentración (curva 1) el pico dominante se encuentra en 670 nm. En los espectros de emisión con menor concentración (curva 2 y curva 3) se observan tres picos: en 670 nm, en 615 nm y en 505 nm. En el espectro de emisión con la menor concentración (curva 4) se observa solo el pico en 505 nm.

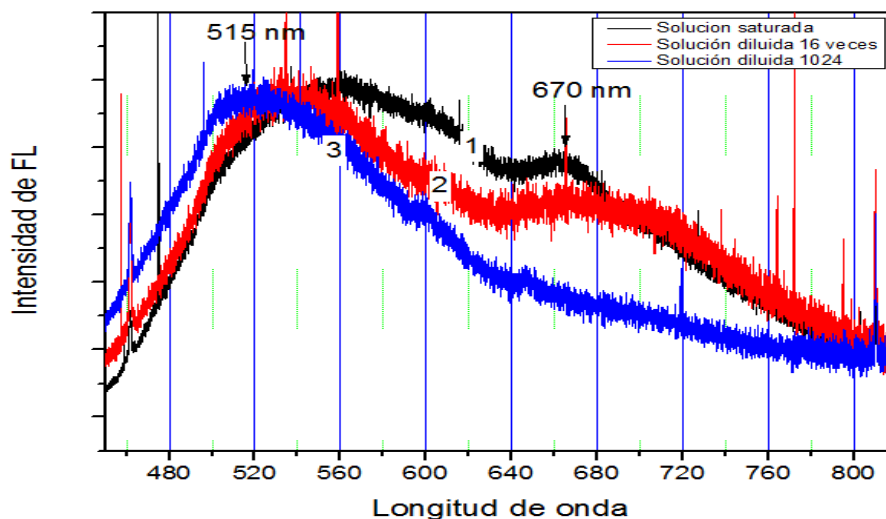


Fig. 6.6 Espectros de emisión de las soluciones de Q en cloroformo a diferentes concentraciones: 1- Solución Saturada, 2- solución diluida 16 veces, 3- solución diluida 1024 veces

En la Fig. 6.6 se muestran los espectros de las soluciones de Q en cloroformo.

La solubilidad de Q en cloroformo es muy baja y, hasta donde sabemos, no existen datos bibliográficos sobre la cantidad de polvo necesaria para preparar la solución con cierta concentración. Por lo tanto, hemos usado una solución saturada, para la cual añadimos una cantidad de aproximadamente 1 mg de Q en polvo a 10 ml de cloroformo. Para lograr la disolución de las moléculas de Q, esta solución fue calentada a la temperatura de aproximadamente 40-50 °C y luego fue dejada a un tiempo de aproximadamente 2-3 semanas. Luego hemos separado la solución saturada de la parte de arriba, evitando las partículas sólidas que quedaban en el fondo del tubo. La concentración de esa solución fue reducida paso por paso hasta que la concentración quedara lo más baja posible para que la intensidad de la emisión de FL fuera todavía posible de detectar.

En el espectro de emisión de la solución saturada en cloroformo (curva 1) se observan dos picos, el pico en 670 nm y el segundo pico en 515 nm. Cuando la concentración disminuye (curvas 2 y 3) la intensidad del primer pico disminuye mientras que la intensidad del segundo pico aumenta. Podemos también notar que el semiancho del espectro disminuye conforme disminuye la concentración de la solución.

Comparando los espectros de emisión de las soluciones en los tres solventes, podemos notar que los espectros de las soluciones en distintos solventes contienen los mismos picos y no se observan cambios notables al cambiar el tipo del solvente. En los

espectros de emisión de las soluciones con concentraciones altas se observa el mismo pico que en los espectros de polvo y de cristales (615 nm).

#### 6.4 Espectros de fotoluminiscencia de soluciones de Dihidroquercetina en metanol, acetona y cloroformo.

A continuación, se presentan los espectros de emisión de DHQ en metanol a diferentes concentraciones.

Cabe mencionar que la solubilidad de DHQ en metanol y acetona es más de 10 veces mayor que la de Q, así que las concentraciones altas para estas solventes son 0.82 mol/L, mientras que para Q éstas eran alrededor de 0.01 mol/L. En cloroformo, en cambio, la solubilidad es muy baja y se usó el mismo procedimiento que para Q para obtener la solución saturada.

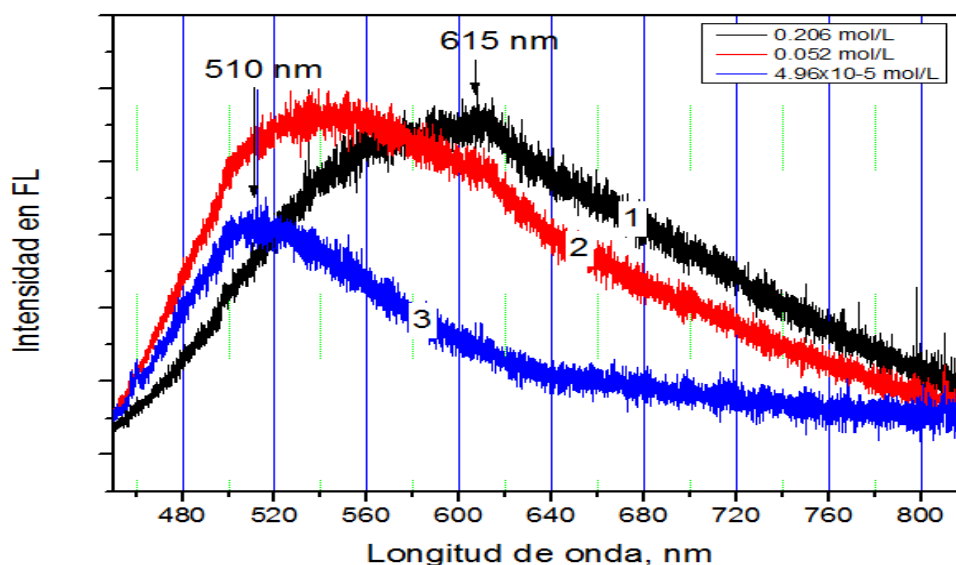


Fig. 6.7 Espectros de emisión de las soluciones de DHQ en metanol a diferentes concentraciones: 1- 0.82 mol/L, 2- 0.052 mol/L, 3-  $4.96 \times 10^{-5}$  mol/L

En la Fig. 6.7 se muestran los espectros de emisión de las soluciones de DHQ en metanol a diferentes concentraciones. En el espectro de emisión de la solución con mayor concentración (curva 1) hay solamente un pico en 615 nm. Conforme la concentración disminuye (curva 2 y 3) el máximo del espectro se desplaza hacia menores longitudes de onda y el semiancho del espectro disminuye. La posición del máximo del espectro de la solución con la menor concentración corresponde a 510 nm.

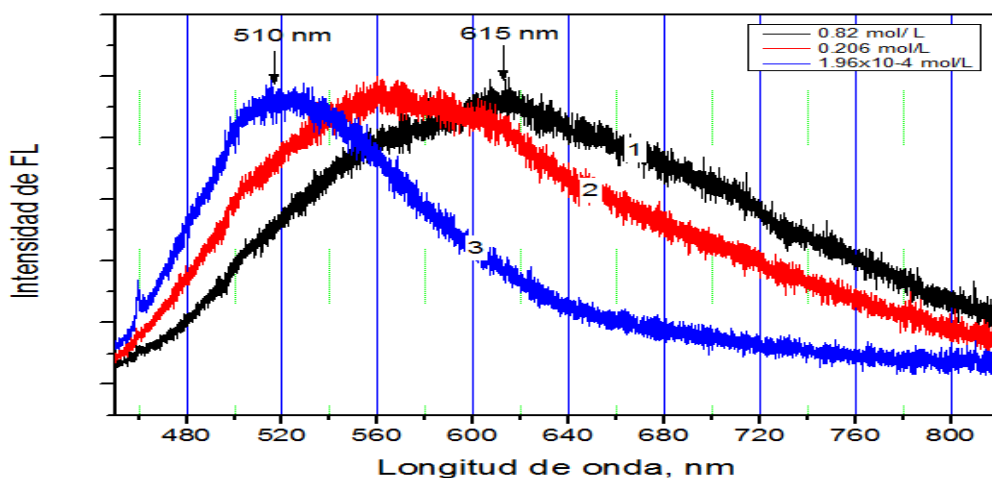


Fig. 6.8 Espectros de emisión de soluciones a diferentes concentraciones de DHQ en acetona: 0.82 mol/L, 2- 0.206 mol/L, 3-  $1.96 \times 10^{-4}$  mol/L

En la Fig. 6.8 se muestran los espectros de emisión de las soluciones de DHQ en acetona a distintas concentraciones. El máximo del espectro de emisión de la solución con la mayor concentración (curva 1) se encuentra en 615 nm. Cuando disminuye la concentración (curva 2 y 3) se observa que el pico se desplaza a menores longitudes de onda y el semiancho del espectro disminuye. El máximo del espectro de la solución con la menor concentración está en 510 nm.

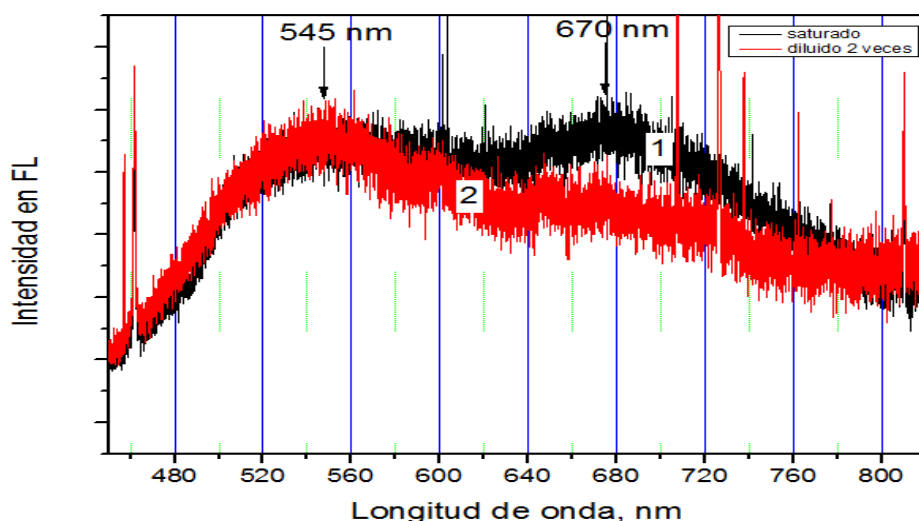


Fig. 6.9 Espectros de emisión de soluciones de DHQ en cloroformo a diferentes saturaciones: 1- Saturado, 2- diluido 2 veces

En la Fig. 6.9 se muestran los espectros de las soluciones de DHQ en cloroformo a dos diferentes concentraciones. En el espectro de emisión de la solución saturada (curva 1) se observan dos picos en 670 nm y 545 nm. En el espectro de la solución con menor concentración solo hay un máximo que se encuentra en 545 nm. Debido a la intensidad muy baja de emisión de DHQ en cloroformo en concentraciones más bajas ya no fue posible detectar el espectro.

Comparando los espectros de emisión de soluciones de DHQ en los tres solventes, podemos notar que los espectros de las soluciones en distintos solventes tienen máximos en las longitudes de onda cercanas. Cuando la concentración de la solución disminuye, el máximo del espectro se desplaza hacia menores longitudes de onda y el semiancho del espectro disminuye.

## 6.5 Espectros de fotoluminiscencia de soluciones de Morina en metanol, acetona y cloroformo.

A continuación, se presentan los espectros de emisión de soluciones de M en metanol.

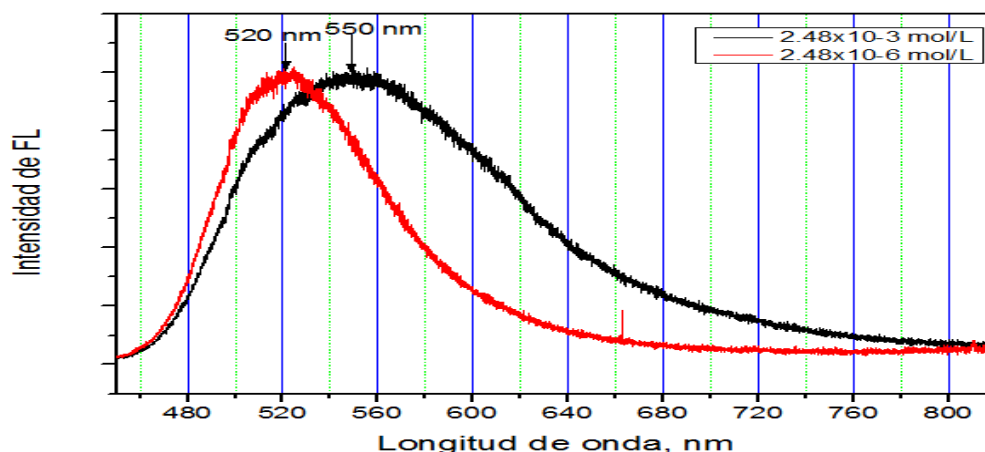


Fig. 6.10 Espectros de emisión de soluciones de M en metanol a diferentes concentraciones:  
 1-  $2.48 \times 10^{-3}$  mol/L, 2-  $2.48 \times 10^{-6}$  mol/L

En la Fig. 6.10 se muestran los espectros de emisión de las soluciones de M en metanol con diferentes concentraciones. En el espectro de la solución con la mayor (menor) concentración se observa un solo pico con el máximo en 550 (520) nm. El espectro que corresponde a la menor concentración tiene menor semiancho.

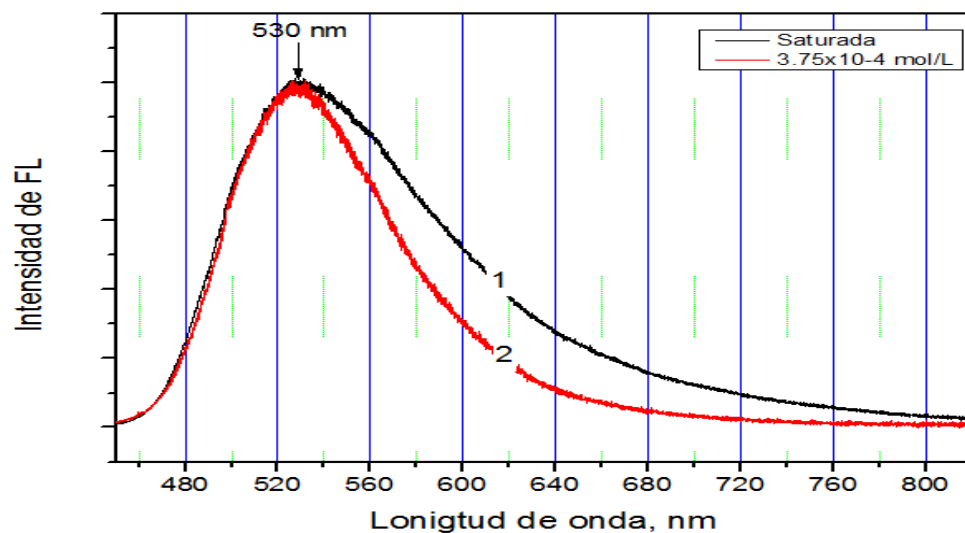


Fig. 6.11 Espectros de emisión de soluciones de M en acetona a diferentes concentraciones:  
1- Solución saturada, 2-  $3.75 \times 10^{-4}$  mol/L

En la Fig. 6.11 se muestran los espectros de emisión de las soluciones de M en acetona a diferentes concentraciones. La solubilidad de M resulto ser muy baja en acetona y por lo tanto se partió de la solución saturada. El espectro de esta solución (curva 1) tiene el mayor semiancho. Los máximos de los espectros de las soluciones con cualquier concentración coinciden y se encuentran en 530 nm. Las soluciones con concentraciones menores que  $3.75 \times 10^{-4}$  mol/L (que no se presentan en esta Fig.) tienen la misma posición del máximo y el mismo semiancho, su intensidad disminuye conforme disminuye concentración.

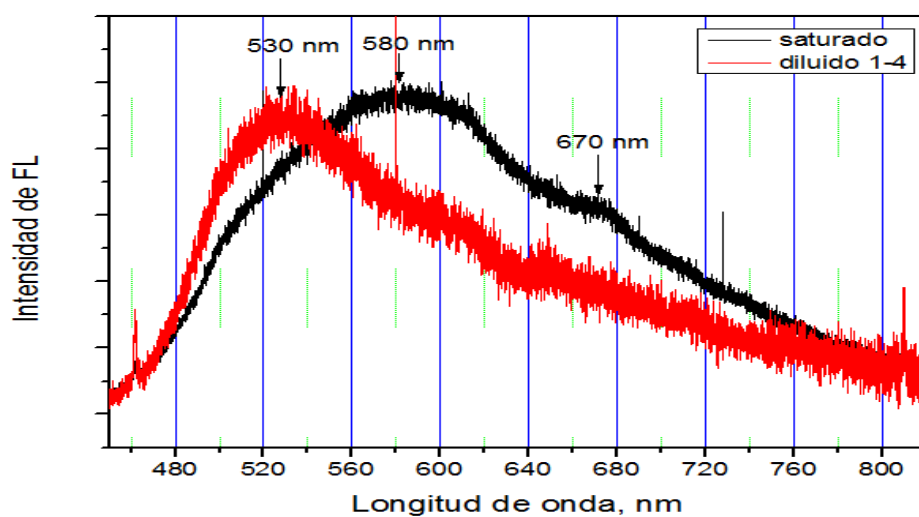


Fig. 6.12 Espectros de emisión de soluciones de M en cloroformo con diferentes concentraciones: 1- Solución saturada, 2- diluido 1-4

En la Fig. 6.12 se muestran los espectros de emisión de soluciones de M en cloroformo con diferentes concentraciones. El máximo del espectro de la solución con la mayor concentración se encuentra en 580 nm, en este espectro se observa también un hombro en 670 nm. Conforme la concentración disminuye el máximo del espectro se desplaza a 530 nm y el semiancho del espectro disminuye. En las soluciones de M se observa las mismas tendencias: cuando la concentración de la solución disminuye el máximo del espectro de emisión se desplaza hacia menores longitudes de onda y el semiancho del espectro disminuye.

### **Conclusiones de la parte experimental**

**El análisis de nuestros datos experimentales nos lleva a siguientes conclusiones:**

1.- Para cada compuesto las formas de los espectros de emisión de los cristales y de los polvos son iguales, lo que nos hace suponer que los polvos y los cristales tienen la misma estructura cristalina, es decir, los polvos contienen los mismos cristales.

2.- Los espectros de emisión de FL de las soluciones preparados con distintos tipos de solventes (prótico, aprótico y no polar) contienen los mismos picos, es decir, su posición espectral no depende del tipo de solvente.

3.- En la emisión FL de las soluciones de Q con alta concentración están presentes los picos con mayor longitud de onda, 615 nm y 670 nm, los mismos que estuvieron presentes en los espectros de FL de sus polvos y cristales. Mientras que en los espectros de las soluciones polares de DHQ con alta concentración se observa solo un pico en 615 nm, (este también fue observado en cristales). En cambio, en los espectros de soluciones en cloroformo con alta concentración el pico con el máximo en 670 nm está presente.

4.- En los espectros de las soluciones con baja concentración hay un pico con el máximo correspondiente a una menor longitud de onda (505-515 nm para Q, 510-545 para DHQ y 520-530 para M)

5.- Para los tres compuestos el semiancho de los espectros de FL de las soluciones en los tres solventes disminuye cuando la concentración disminuye.

## Comparación de los resultados de medición con los datos bibliográficos y discusión.

Hasta donde conocemos, son muy pocos los datos publicados sobre los resultados experimentales de la emisión FL de Q, DHQ, o M. Dos problemas surgen cuando se comparan los espectros de FL publicados con los espectros que hemos medido: 1) los detalles sobre el proceso de preparación de las soluciones son muy escasos, 2) las longitudes de onda de excitación de FL, que usan distintos autores, son distintos entre sí, y también diferentes a las que usamos nosotros.

En varias publicaciones [15][26][27][31] fueron reportados los espectros de FL obtenidos en soluciones “frescas” de Q en metanol. Cabe destacar que por alguna razón la concentración de Q que han usado varios autores es muy baja, de alrededor de solo 50  $\mu\text{M}$ . Con el fin de comparar estos datos con los que hemos obtenido nosotros, hemos realizado una serie de mediciones adicionales: hemos preparado las soluciones frescas de Q, DHQ y M con baja concentración (también de 50  $\mu\text{M}$ ) y hemos medido sus espectros de emisión FL manteniendo el tiempo mínimo entre la preparación y la medición. Los espectros obtenidos están presentados en Fig. 6.13. Estos experimentos demostraron que se necesita un cierto tiempo para lograr la disolución del polvo en cierto solvente. Además, mientras menor sea la solubilidad, mayor es el tiempo que se necesita para que todo el polvo quedara disuelto. De los tres solventes que hemos usado, el metanol tiene la mayor velocidad de disolución, esto en contraste con la solubilidad de Q (y QDH) en cloroformo, que se encontró ser mucho más baja. Además, para soluciones en cloroformo fue necesario calentarlas hasta 40-50  $^{\circ}\text{C}$  y usar ultrasonido para aumentar la velocidad de disolución.

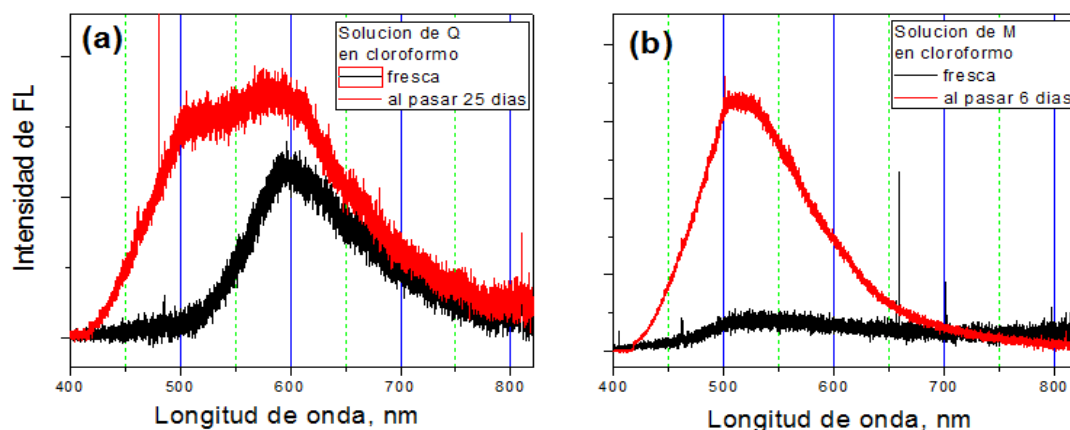


Fig. 6.13 espectros de FL de las soluciones de Q y M en cloroformo

En la Fig. 6.13 presentamos los espectros de FL de las soluciones de Q y M en cloroformo. Las líneas negras corresponden a los espectros obtenidos de las soluciones recién preparados, y las líneas rojas a las mismas soluciones después de varios días. En el espectro de emisión de la solución de Q fresca (Fig. 6.13a) solo se observa el pico característico de polvo o cristal, lo cual indica que las moléculas del compuesto no fueron disueltas. Después de casi tres semanas en el espectro de la misma solución surge también un pico en 505 nm, que solo fue observado en las soluciones con baja concentración, lo que demuestra que parte de las moléculas ya están disueltas.

La solubilidad de M en los tres solventes elegidos es un poco mayor que la de Q, sin embargo, los espectros de emisión de las soluciones frescas son distintos con respecto a las soluciones envejecidas, lo que indica que las soluciones de M también necesitan cierto tiempo para que las moléculas de M fueran disueltas. En Fig. 6.13b los espectros de FL de las soluciones de M están presentes. M tiene mayor solubilidad en cloroformo que Q o DHQ. La intensidad de emisión de la solución fresca (línea negra) es muy pequeña, mientras que el espectro de FL medido en la misma solución después de 6 días demuestra un pico con una intensidad mucho mayor y el máximo en aproximadamente 520-530 nm, lo que corresponde al pico observado en el espectro de las soluciones de M con baja concentración. De este modo nuestra experiencia en la preparación de las soluciones demuestra que se necesita un tiempo considerable de por lo menos una o dos semanas para lograr la disolución de la cantidad de polvo correspondiente a cierta concentración.

Estudios similares fueron hechos sobre la evolución con el tiempo de los espectros de absorción de las soluciones de distintos flavonoides (incluido el Q) en el agua[31]. El intervalo del tiempo entre las mediciones era muy corto, de orden de varios segundos y el rango temporal fue de 0 a 2 minutos, y el rango espectral de medición de 200 a 500 nm. Los autores de este estudio han relacionado el cambio significativo observado en la forma de los espectros con la oxidación de Q.

Otro factor que se debe comparar es la longitud de onda de excitación. Como muestran los resultados obtenidos en los trabajos anteriores [30][13], la longitud de onda de emisión depende de la longitud de onda de excitación. En la mayoría de las publicaciones que hemos encontrado la longitud de onda de excitación es menor (la energía es mayor) de la que la que usamos nosotros y está en el rango de 350-390 nm, mientras que nosotros hemos usado 405 nm.

En la referencia [30] presenta el espectro de FL de la solución de Q en metanol con la concentración de 50  $\mu\text{M}$ . Un espectro muy parecido fue obtenido de la solución de Q en etanol [15][Simkovitch2015]. La longitud de onda de excitación que fue usada en estos dos trabajos fue de 350 nm y los datos sobre el tiempo entre la preparación de la solución y su medición están ausentes. Estos espectros tienen dos máximos que se sitúan en aproximadamente 450 y 530 nm, siendo la intensidad que corresponde al máximo en 530 varias veces mayor que la de 450 nm. Los espectros de FL de las soluciones de Q en metanol envejecidos con la concentración baja medidos por nosotros, tienen un solo máximo en 505 nm. La diferencia probablemente se debe al hecho que hemos usado distinta longitud de onda de excitación. Otro factor que posiblemente es responsable de esta diferencia consiste en que la solución de Q en metanol que fue sometida a la medición fue relativamente fresca y por lo tanto no se ha logrado la disolución completa de las moléculas de Q. Otra diferencia consiste en que los autores del artículo mencionan que la eficiencia cuántica de la emisión FL es muy baja. En nuestras mediciones observamos una eficiencia cuántica notable, aunque el valor exacto no lo pudimos medir debido a las limitaciones de nuestra instalación.

Un estudio detallado [13] fue realizado en las soluciones de Q en agua con distintos valores de pH. Para poder obtener las soluciones de Q en agua, primero fueron preparadas soluciones en metanol (10%) y luego estas fueron disueltas en una mayor cantidad de agua.

Como fue mostrado en la tabla 2.1 los resultados obtenidos en Ref. 13 para espectros de FL de soluciones de dihidrato de quercetina en agua y 10% de metanol para la disolución completa del compuesto para el ajuste de pH se utilizó HCL y NaOH, todas las soluciones se reportan a una concentración de  $5 \times 10^{-5}$  M, la longitud de onda externa que se utilizó para las mediciones de los espectros es de 370 nm del pH 1 al pH 9, al aumentar el pH de 10 y 11 se tomaron dos espectros de emisión con diferentes longitudes de onda externa siendo 370 nm y 430 nm y en el pH 12 al pH 14 se utilizó una longitud de onda externa de 440 nm.

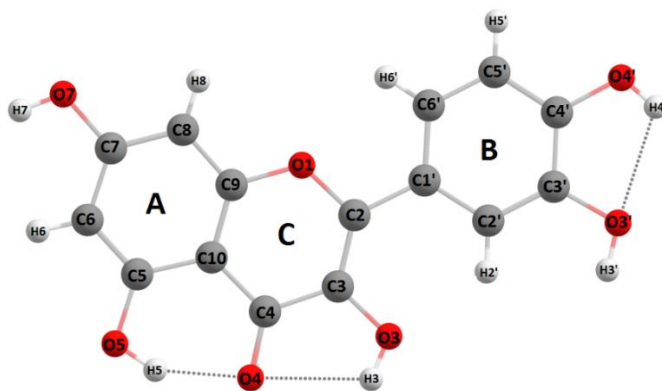
En los espectros de emisión [2011] se utilizaron dos diferentes longitudes de onda de excitación 375 nm y 440 nm. Con la longitud de onda de 375 nm se observa el pico máximo de emisión en 532 nm y se observa un hombro en 463 nm. Cuando se cambia la longitud de onda a 440 nm solo se observa el pico máximo de emisión en 491 nm.

## Capítulo 7. Cálculo de la absorción y emisión de la molécula de Quercetina utilizando método DFT.

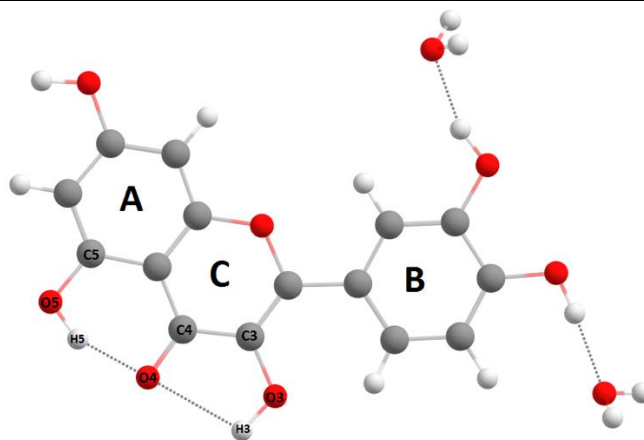
Para el estudio teórico de una molécula el primer paso es determinar su estructura de energía mínima en “fase gaseosa” (optimización geométrica de la molécula en vacío). Para las moléculas con diferentes posibilidades conformacionales como son los flavonoides en general, el estudio teórico suele ser muy extenso. Sin embargo, dada la popularidad de la Quercetina, tales estudios ya se han llevado a cabo en diferentes trabajos [15][29].

### 7.1 Estructuras propuestas para el estudio.

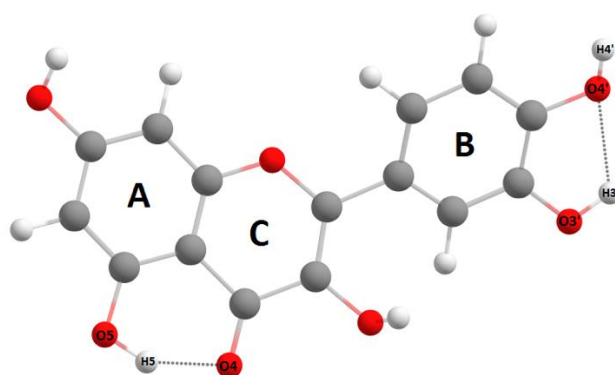
Como objetos para nuestro estudio hemos elegido algunas conformaciones de la molécula de Q presentes en las estructuras de cristal de Dihidrato de Quercetina (DH\_Q) (1153851 FEFBEX01)[18] y Monohidrato de Quercetina (M\_Q) (814511 AKIJEK)[17] las cuales se encuentran reportadas experimentalmente en Cambridge Crystallographic Data Centre. También se estudiará la conformación de la molécula de la estructura experimental de Quercetina Anhidra (U\_Q) que ha sido obtenida recientemente (2016)[19]. Por último, consideraremos la conformación de la molécula de Q que corresponde a la energía mínima de todas las configuraciones posibles de la molécula de Quercetina (MIN\_Q), que experimentalmente fue reportada en el complejo con ácido isonicotínico y una molécula de agua [20]. Estas estructuras se presentan en la Fig. 7.1.



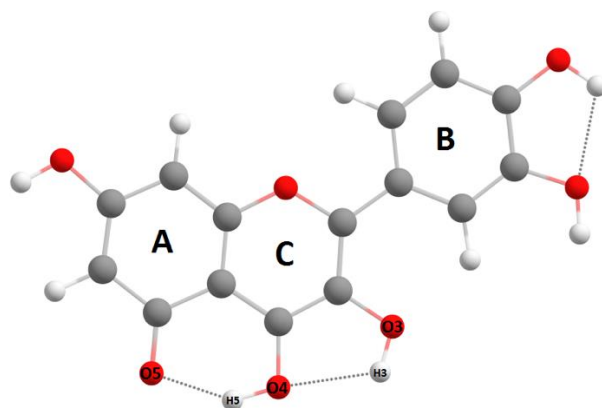
a) Conformación de la molécula de Q presente en Monohidrato de Quercetina (M\_Q)



b) Conformación de la molécula de Q presente en Dihidrato de Quercetina (D\_Q)



c) Conformación de la molécula de Q presente en Quercetina anhidra (U\_Q)



d) Conformación de la molécula de Q presente en Cocrystal de Quercetina con ácido isonicotínico (MIN\_Q)

Fig. 7.1 Estructuras de la molécula de Q presentes en cristales.

Para los cristales de quercetina en la forma dihidrato, monohidrato y anhidra se han reportado diferentes formas de empaquetamiento siendo las moléculas de agua presentes en las estructuras, las que cambian significativamente la estructura cristalina.

En la Fig. 7.2 se muestra la forma más simple del empaquetamiento del cristal la cual ha sido reportada en el dihidrato de quercetina. Las dos moléculas de agua presentes en cada celda unitaria favorecen una estructura cristalina que consiste de planos apilados infinitamente uno sobre otro. Las estructuras de dihidrato de quercetina fueron obtenidas y reportadas desde el 1986 por dos diferentes grupos de investigación [18][33].

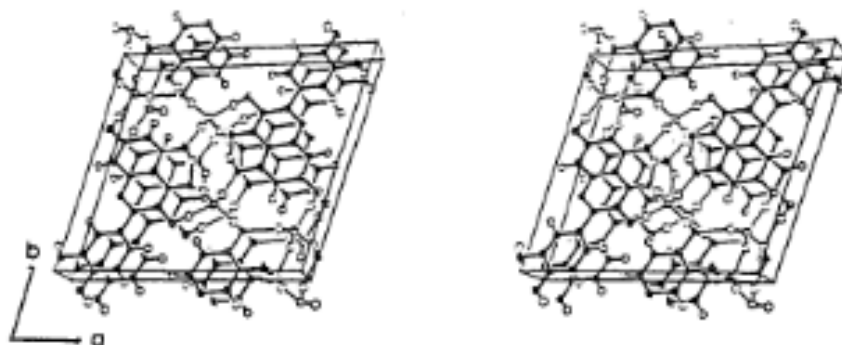


Fig. 7.2 Empaquetamiento de dihidrato de quercetina [18]

En la Fig. 7.3 se muestra el empaquetamiento de la estructura del cristal de monohidrato de quercetina la cual sólo tiene una molécula de agua en su estructura. Este empaquetamiento es más complejo y consiste en que los fragmentos de las estructuras se apilan en planos ortogonales. Esta estructura se pudo obtener y caracterizar hasta el año 2011 [17], y suponemos que la menor disponibilidad de las estructuras del monohidrato se debe a la complejidad en la formación del cristal.

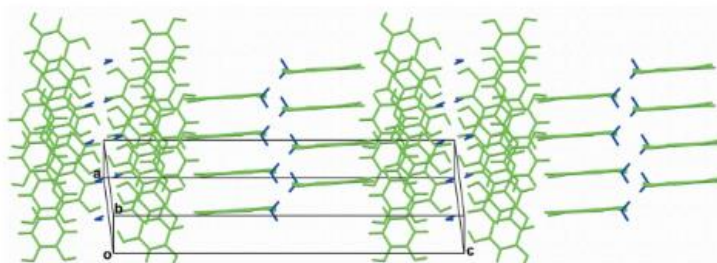


Fig. 7.3 estructura de cristal de monohidrato de quercetina [17].

La estructura del cristal de quercetina anhidra se ha reportado recientemente en 2016 [19] y se muestra en la Fig. 7.4. Las posiciones mutuas de las moléculas en el cristal muestran un patrón mucho más complejo que en cristales de dihidrato y monohidrato, los grupos OH3 y OH7 tienen que estar fuera del plano de la molécula para formar enlaces de hidrógeno con las moléculas vecinas. En general, la estructura reportada coincide con la estructura predicha teóricamente por Olejnik [34] excepto por las posiciones “forzadas” de los grupos OH3 y OH7.

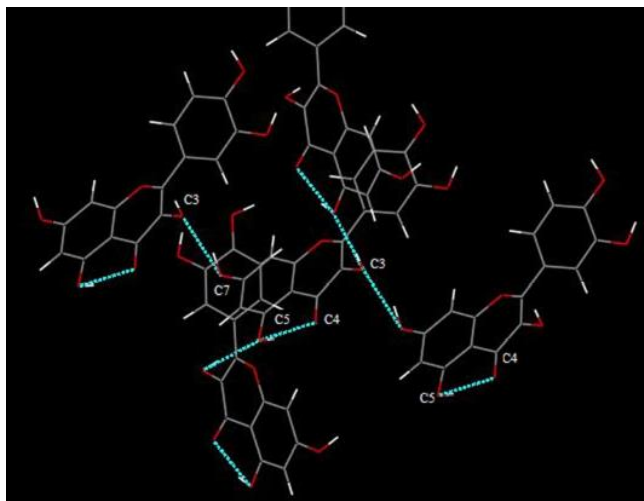


Fig. 7.4 Estructura de quercetina anhidra [19].

## 7.2 Parámetros estructurales de las D\_Q, M\_Q y U\_Q y MIN\_Q

En este trabajo utilizaremos la numeración de los átomos de Quercetina que se acostumbra para los flavonoides (IUPAC), esta se muestra en la Fig. 7.5

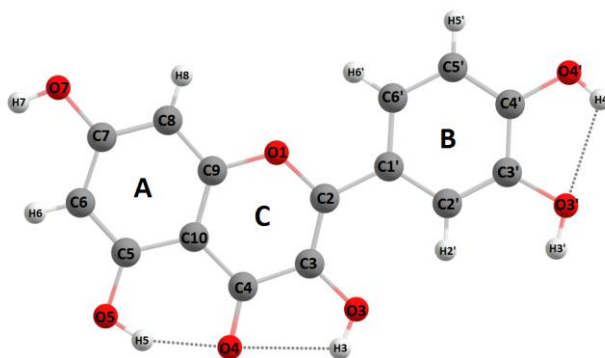


Fig. 7.5 Numeración de los átomos de la molécula de quercetina.

En esta sección vamos a presentar los parámetros estructurales de las cuatro estructura elegidas reportadas experimentalmente y de sus estructuras optimizadas con el método M062X/6-31++G (d,p). Para las cuatro estructuras fue realizada la optimización de la estructura junto con las frecuencias vibraciones en su estado base  $S_0$  (los parámetros estructurales después de optimización se presentan en las Tablas 7.1- 7.4). Para la estructura de mínima energía MIN\_Q en la Tabla 7.4a se muestran los resultados de las estructuras que también fueron optimizadas en los solventes metanol, acetona y cloroformo.

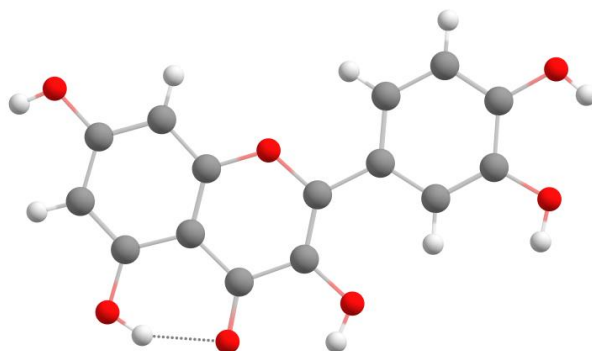
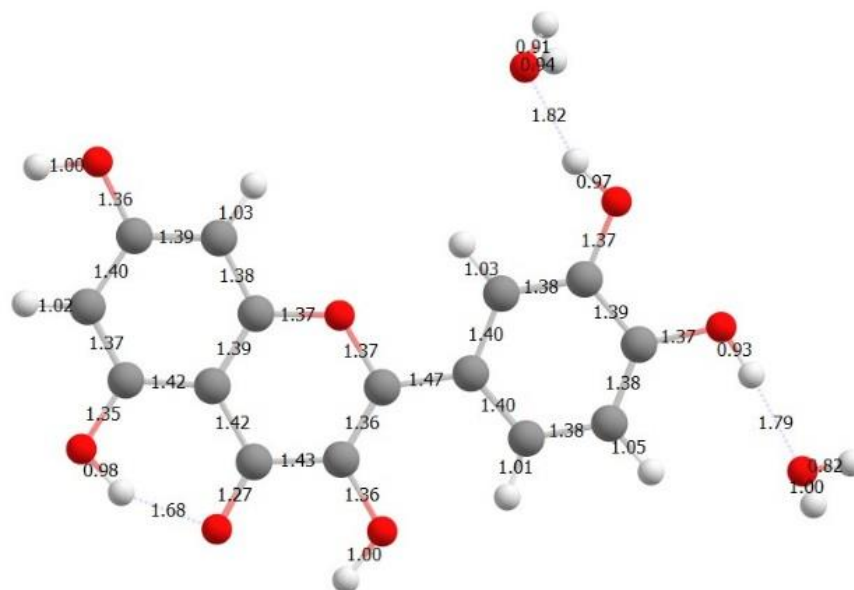
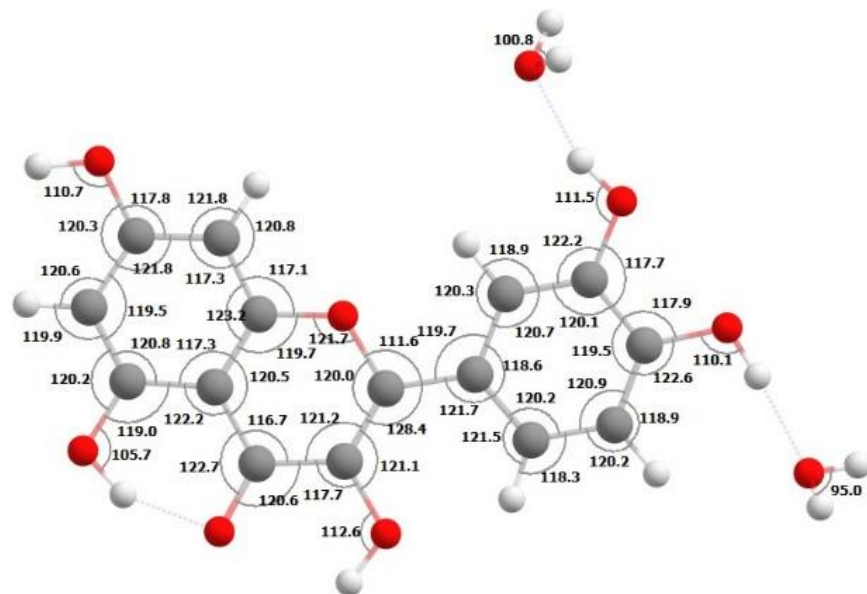


Fig. 7.6 Estructura de la molécula de Quercetina de mínima energía MIN\_Q

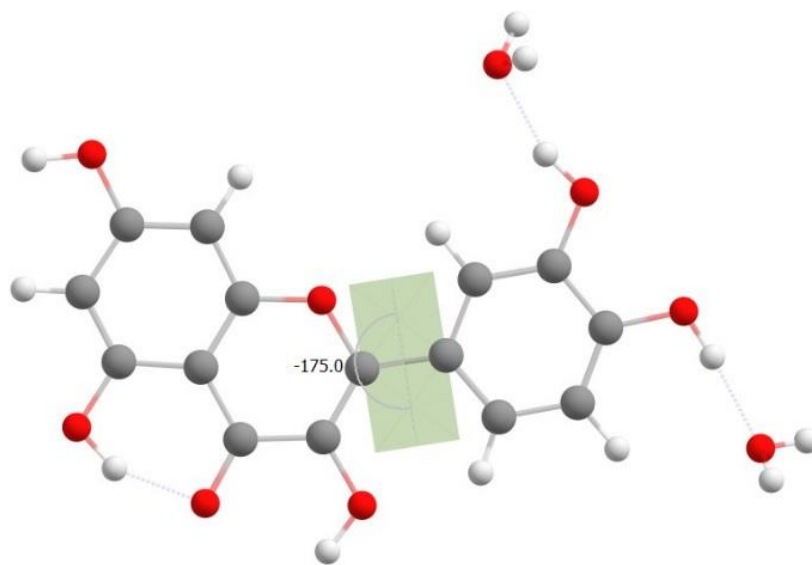
En la Fig. 7.7 y en las Tablas 0.7 (a,b,c) se muestran los parámetros estructurales de la estructura de Dihidrato de Quercetina.



a)



b)



c)

Fig. 7.7 Parámetros estructurales de D<sub>2</sub>-Q reportados en Ref.18 [18] a) distancia de enlaces de valencia (Å) b) ángulos de valencia (°) c) ángulo de torsión O1-C2-O1\*-O6\* (°).

Tabla 7.1a Longitudes de enlace (Å) para la estructura D<sub>3h</sub>-Q.

Enlace	Experimental [18]	Cálculo M062X/6- 31++G(d,p)
O1-C2	1.37	1.37
O1-C9	1.37	1.35
C2-C3	1.36	1.36
C2-C1'	1.47	1.47
C3-O3	1.36	1.35
O3-H3	1.00	0.97
C3-C4	1.43	1.45
C4-O4	1.27	1.25
C4-C10	1.42	1.44
C5-C10	1.42	1.42
C5-O5	1.35	1.33
O5-H5	0.98	0.98
C5-C6	1.37	1.39
C6-H6	1.02	1.08
C7-C6	1.40	1.40
C7-O7	1.36	1.35
O7-H7	1.00	0.96
C7-C8	1.39	1.39
C8-C9	1.38	1.39
C8-H8	1.03	1.08
C9-C10	1.39	1.40
C1'-C2'	1.40	1.41
C1'-C6'	1.40	1.40
C2'-H2'	1.03	1.08
C2'-C3'	1.38	1.38
C3'-O3'	1.37	1.36
O3'-H3'	0.97	0.96
C3'-C4'	1.39	1.41
C4'-O4'	1.37	1.35
O3'-H3'	0.93	0.96
C4'-C5'	1.38	1.39
C5'-H5'	1.05	1.08
C5'-C6'	1.38	1.39
C6'-H6'	1.01	1.08

Tabla 7.1b Ángulos de valencia (°) para la estructura D\_Q.

Ángulos de valencia	Experimental [18]	Cálculo M062X/6-31++G(d,p)
C2-O1-C9	121.7°	122.6
O1-C2-C3	120°	119.8
C2-C3-C4	121.2°	121.2
C3-C4-C10	116.7°	116.5
C10-C5-C6	120.8°	119.8
C5-C6-C7	119.5°	119.4
C6-C7-C8	121.8°	122.2
C7-C8-C9	117.3°	117.6
C8-C9-C10	123.2°	122.2
C2-C1'-C2'	118.6°	118.7
C1'-C2'-C3'	120.7°	121.2
C2'-C3'-C4'	120.1°	119.7
C3'-C4'-C5'	119.5°	119.1
C4'-C5'-C6'	120.9°	121.3
C5'-C6'-C1'	120.2°	119.2

Tabla 7.1c Ángulo de torsión que caracteriza la posición del Anillo B (°) para la estructura D\_Q.

Ángulo de torsión	Experimental [18]	Cálculo M062X/6-31++G(d,p)
O1-C2-C1'-C6'	5	6.47

En la Fig. 7.8 y en las Tablas 7.2 (a, b, c) se muestran los parámetros estructurales del Monohidrato de Quercetina.

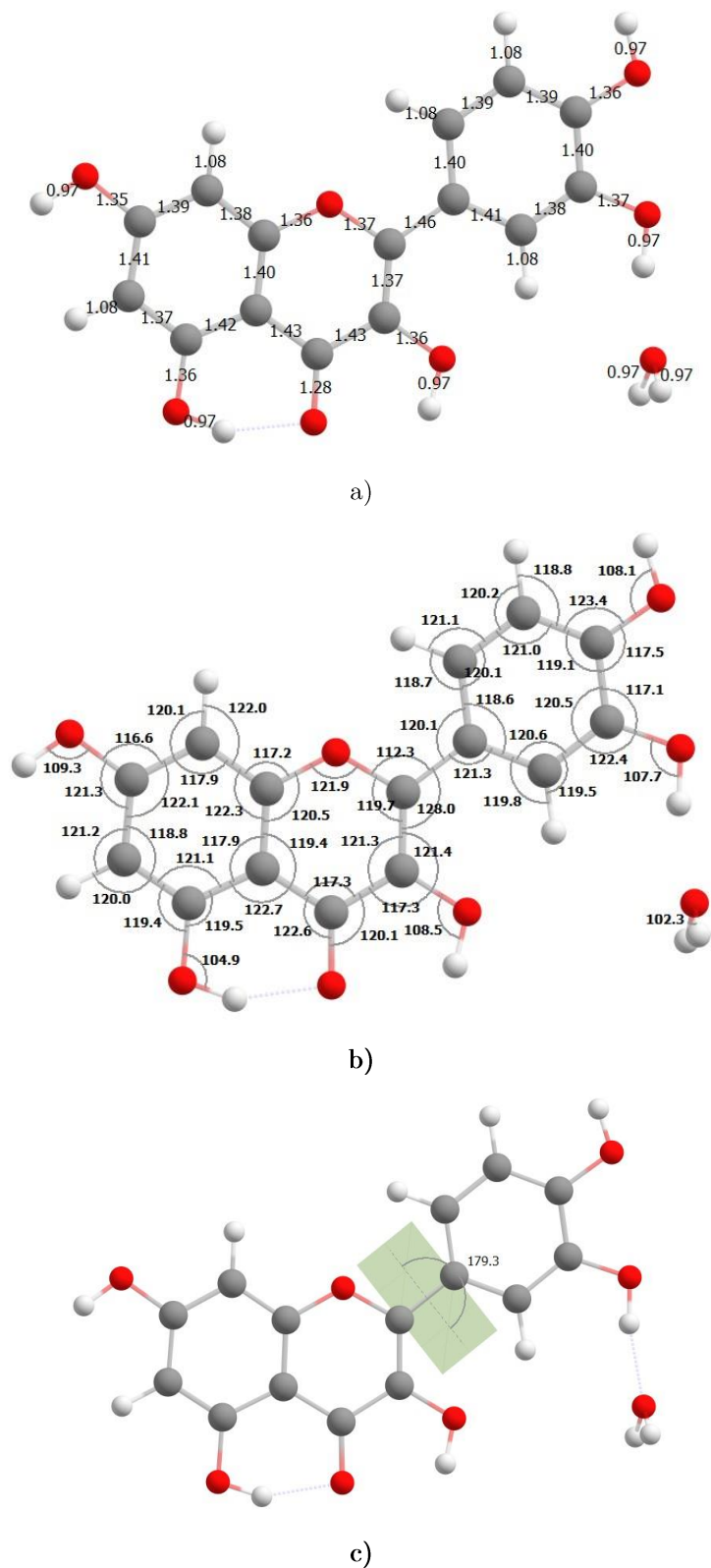


Fig. 7.8 Parámetros estructurales de M<sub>Q</sub> reportados en Ref. 17 [17] a) distancia de enlaces de valencia (Å) b) ángulos de valencia (°) c) ángulo de torsión O1-C2-O1\*-O6\* (°).

Tabla 7.2a Longitudes de enlace (Å) para la estructura M<sub>Q</sub>.

Enlaces	Experimental [17]	Cálculo M062X/6-31++G(d,p)
O1-C2	1.37	1.37
O1-C9	1.36	1.35
C2-C1'	1.46	1.47
C2-C3	1.37	1.36
C3-C4	1.43	1.45
C3-O3	1.36	1.36
O3-H3	0.97	0.98
C4-O4	1.28	1.25
C4-C10	1.43	1.44
C5-C10	1.42	1.42
C5-O5	1.36	1.34
O5-H5	0.97	0.98
C5-C6	1.37	1.39
C6-H6	1.08	1.09
C6-C7	1.41	1.40
C7-O7	1.35	1.35
O7-H7	0.97	0.96
C7-C8	1.39	1.39
C8-H8	1.08	1.08
C8-C9	1.38	1.39
C9-C10	1.40	1.40
C1'-C2'	1.41	1.41
C2'-O2'	1.08	1.08
C2'-C3'	1.38	1.38
C3'-O3'	1.37	1.37
O3'-H3'	0.97	0.96
C3'-C4'	1.40	1.40
C4'-O4'	1.36	1.35
O4'-H4'	0.97	0.97
C4'-C5'	1.39	1.39
C5'-O5'	1.08	1.08
C5'-C6'	1.39	1.39
C6'-H6'	1.08	1.08
C6'-C1'	1.40	1.40

Tabla 7.2b Ángulos de valencia ( $^{\circ}$ ) para la estructura M\_Q.

Ángulos de valencia	Experimental [17]	Cálculo M062X/6-31++G(d,p)
C9-O1-C2	121.7 $^{\circ}$	122.6
O1-C2-C3	119.7	119.7
C2-C3-C4	121.3	121.3
C3-C4-C10	117.3	116.5
C10-C5-C6	121.1	119.9
C5-C6-C7	118.8	119.4
C6-C7-C8	122.1	122.3
C7-C8-C9	117.9	117.6
C8-C9-C10	122.3	122.2
C9-C10-C5	117.9	118.7
C6'-C1'-C2'	118.6	118.9
C1'-C2'-C3'	120.1	119.9
C2'-C3'-C4'	121.0	121.1
C3'-C4'-C5'	119.1	119.2
C4'-C5'-C6'	120.5	120.2
C5'-C6'-C1'	120.6	120.8

Tabla 7.2c Ángulo de torsión que caracteriza la posición del Anillo B ( $^{\circ}$ ) para la estructura M\_Q.

Ángulo de torsión	Experimental [17]	Cálculo M062X/6-31++G(d,p)
O1-C2-C1'-C6'	0.7	5.6

En la Fig. 7.9 y en las Tablas 7.3 (a, b, c) se muestran los parámetros estructurales de Quercetina anhidra.

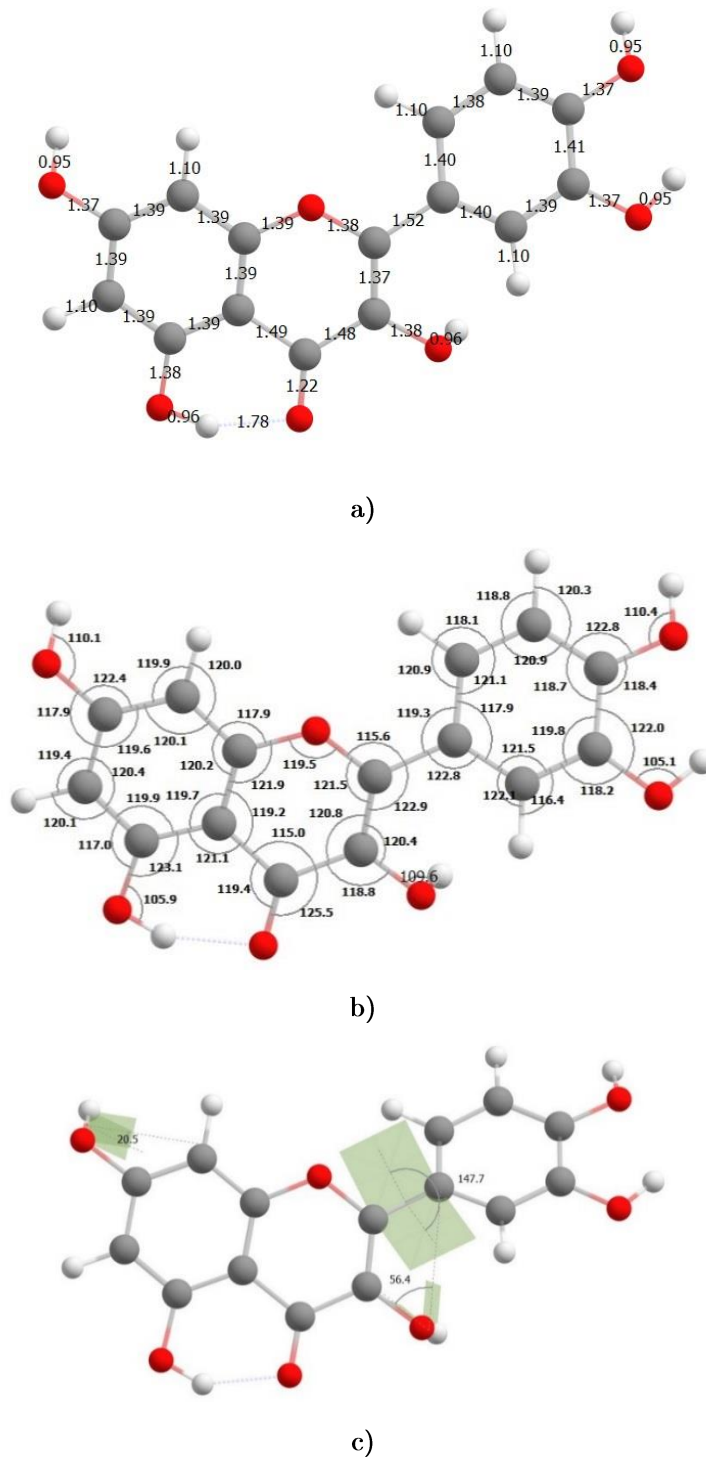


Fig. 7.9 Parámetros estructurales de U<sub>Q</sub> reportados en Ref. 19 [19] a) distancia de enlaces de valencia (Å) b) ángulos de valencia (°) c) ángulo de torsión O1-C2-O1\*-O6\*, C1\*-C3-O3-H3, C8-C7-O7-H7 (°).

Tabla 7.3a Longitudes de enlace (Å) para la estructura U\_Q.

Enlaces	Experimental [19]	Cálculo M062X/6- 31++G(d,p)
O1-C2	1.38	1.37
O1-C9	1.39	1.35
C2-C1'	1.52	1.47
C2-C3	1.37	1.36
C3-C4	1.48	1.46
C3-O3	1.38	1.35
O3-H3	0.96	0.97
C4-O4	1.22	1.25
C4-C10	1.49	1.44
C5-C10	1.39	1.42
C5-O5	1.38	1.34
O5-H5	0.96	0.98
C5-C6	1.39	1.38
C6-H6	1.10	1.08
C6-C7	1.39	1.40
C7-O7	1.37	1.35
O7-H7	0.95	0.96
C7-C8	1.39	1.39
C8-H8	1.10	1.08
C8-C9	1.39	1.39
C9-C10	1.39	1.40
C1'-C2'	1.40	1.41
C2'-H2'	1.10	1.08
C2'-C3'	1.39	1.39
C3'-O3'	1.37	1.36
O3'-H3'	0.95	0.97
C3'-C4'	1.41	1.40
C4'-O4'	1.37	1.37
O4'-H4'	0.95	0.96
C4'-C5'	1.39	1.39
C5'-O5'	1.10	1.09
C5'-C6'	1.38	1.39
C6'-H6'	1.10	1.08
C6'-C1'	1.40	1.40

Tabla 7.3b Ángulos de valencia ( $^{\circ}$ ) para la estructura U\_Q.

Ángulos de valencia	Experimental [19]	Cálculo M062X/6-31++G(d,p)
C9-O1-C2	119.5	122.4
O1-C2-C3	121.5	119.9
C2-C3-C4	120.8	121.2
C3-C4-C10	115.0	116.5
C10-C5-C6	119.9	120.1
C5-C6-C7	120.4	119.3
C6-C7-C8	119.6	122.3
C7-C8-C9	120.1	117.7
C8-C9-C10	120.2	122.0
C9-C10-C5	119.7	119.1
C6'-C1'-C2'	117.9	119.4
C1'-C2'-C3'	121.1	120.1
C2'-C3'-C4'	120.9	120.1
C3'-C4'-C5'	118.7	120.1
C4'-C5'-C6'	119.8	120.0
C5'-C6'-C1'	121.5	120.3

Tabla 7.3c Ángulo de torsión que caracteriza la posición del Anillo B ( $^{\circ}$ ) para la estructura U\_Q

Ángulos de torsión	Experimental [19]	Cálculo M062X/6-31++G(d,p)
O1-C2-C1'-C6'	31.47	12.19
C1'-C3-O3-H3	70.76	1.31
C8-C7-O7-H7	20.5	0.65

En la Fig. 7.10 y en la Tabla 7.4 (a, b, c) se muestran los parámetros estructurales de estructura de Quercetina que corresponde a la menor energía de las configuraciones posibles.

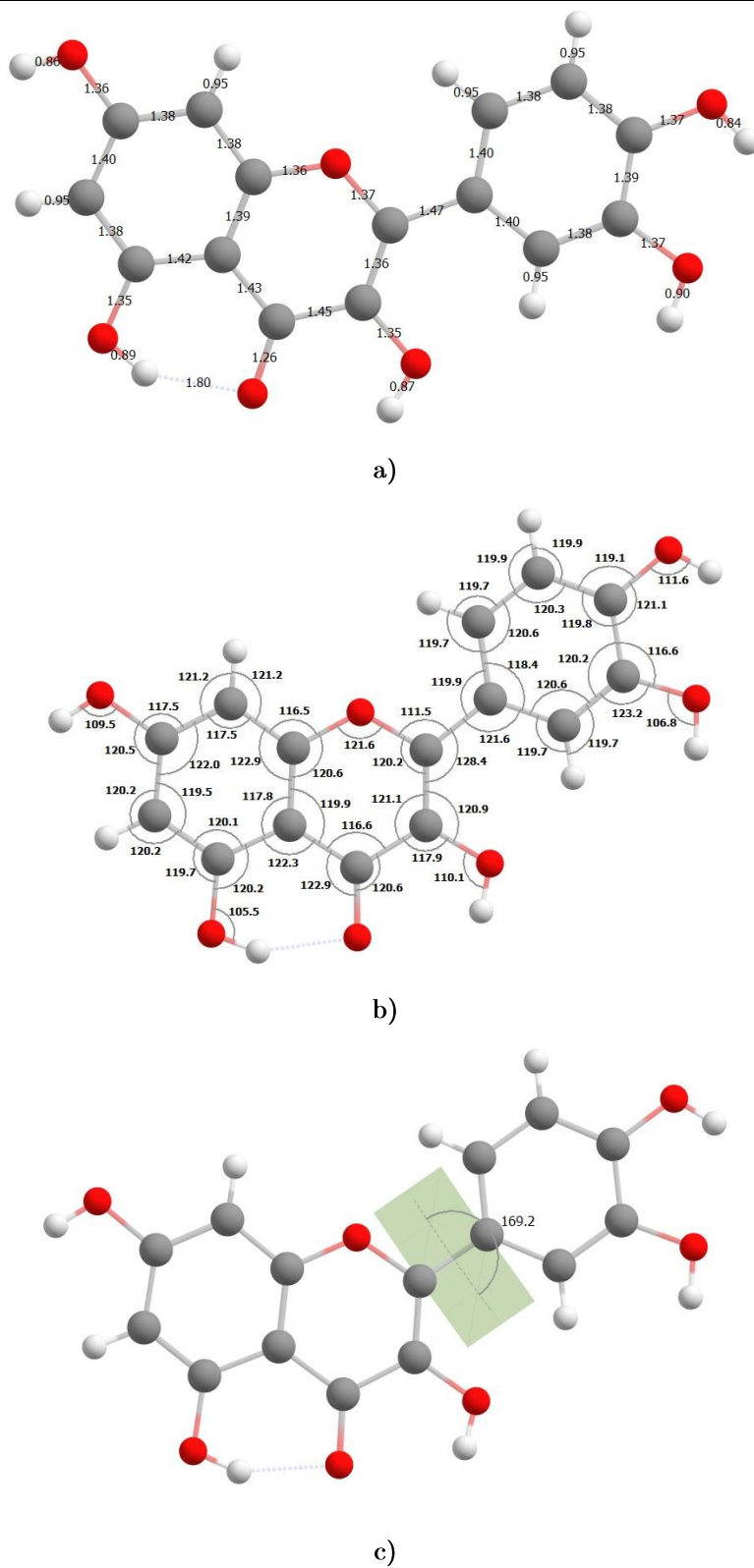


Fig. 7.10 Parámetros estructurales de MIN\_Q reportados en Ref. 19 [19] a) distancia de enlaces de valencia (Å) b) ángulos de valencia (°) c) ángulo de torsión O1-C2-O1\*-O6\* (°).

Cálculo de la absorción y emisión de la molécula de Quercetina utilizando método DFT.

Tabla 7.4a Longitudes de enlace (Å) para la estructura MIN\_Q.

Enlaces	Experimental [20]	Cálculo en vacío M062X/6- 31++G(d,p)	Cálculo en metanol M062X/6- 31++G(d,p)	Cálculo en acetona M062X/6- 31++G(d,p)	Calculo en cloroformo M062X/6- 31++G(d,p)
O1-C2	1.37	1.365	1.363	1.363	1.364
O1-C9	1.36	1.353	1.353	1.353	1.354
C2-C1'	1.47	1.467	1.468	1.468	1.467
C2-C3	1.36	1.362	1.362	1.362	1.362
C3-C4	1.45	1.452	1.450	1.450	1.451
C3-O3	1.35	1.355	1.355	1.355	1.355
O3-H3	0.87	0.975	0.974	0.974	0.975
C4-O4	1.26	1.250	1.253	1.253	1.252
C4-C10	1.43	1.436	1.436	1.436	1.436
C5-C10	1.42	1.419	1.419	1.419	1.419
C5-O5	1.35	1.337	1.343	1.342	1.341
O5-H5	0.89	0.983	0.984	0.984	0.984
C5-C6	1.38	1.386	1.385	1.385	1.385
C6-H6	0.95	1.085	1.085	1.085	1.085
C6-C7	1.40	1.402	1.404	1.404	1.403
C7-O7	1.36	1.354	1.351	1.351	1.352
O7-H7	0.86	0.964	0.967	0.966	0.966
C7-C8	1.38	1.393	1.393	1.393	1.393
C8-H8	0.95	1.082	1.083	1.083	1.083
C8-C9	1.38	1.388	1.389	1.388	1.388
C9-C10	1.39	1.403	1.403	1.403	1.403
C1'-C2'	1.40	1.407	1.407	1.407	1.407
C2'-H2'	0.95	1.083	1.084	1.084	1.083
C2'-C3'	1.38	1.382	1.384	1.384	1.384
C3'-H3'	1.37	1.371	1.366	1.366	1.367
H3'-O3'	0.90	0.964	0.966	0.966	0.965
C3'-C4'	1.39	1.401	1.403	1.403	1.403
C4'-H4'	1.37	1.352	1.355	1.355	1.355
H4'-O4'	0.84	0.968	0.969	0.969	0.969
C4'-C5'	1.38	1.389	1.389	1.389	1.389
C5'-H5'	0.95	1.084	1.085	1.085	1.085
C5'-C6'	1.38	1.390	1.391	1.391	1.391
C6'-H6'	0.95	1.083	1.083	1.083	1.083
C6'-C1'	1.40	1.402	1.402	1.402	1.402

Tabla 7.4b Ángulos de valencia (°) para la estructura MIN\_Q.

Ángulos de valencia	Experimental [20]	Cálculo en vacío M062X/6-31++G(d,p)	Cálculo en metanol M062X/6-31++G(d,p)	Cálculo en acetona M062X/6-31++G(d,p)	Calculo en cloroformo M062X/6-31++G(d,p)
C9-O1-C2	121.6	122.63	122.46	122.46	122.50
O1-C2-C3	120.2	119.72	120.03	120.02	119.95
C2-C3-C4	121.1	121.32	121.17	121.17	121.21
C3-C4-C10	116.6	116.50	116.46	116.47	116.47
C10-C5-C6	120.1	119.86	120.23	120.22	120.13
C5-C6-C7	119.5	119.38	119.22	119.23	119.26
C6-C7-C8	122.0	122.27	122.18	122.18	122.21
C7-C8-C9	117.5	117.56	117.62	117.62	117.60
C8-C9-C10	122.9	122.19	122.28	122.28	122.27
C9-C10-C5	117.8	118.74	118.46	118.47	118.53
C6'-C1'-C2'	118.4	118.86	119.19	119.18	119.10
C1'-C2'-C3'	120.6	119.85	119.80	119.80	119.81
C2'-C3'-C4'	120.2	121.11	120.77	120.78	120.86
C3'-C4'-C5'	119.8	119.17	119.54	119.53	119.44
C4'-C5'-C6'	120.3	120.22	120.10	120.10	120.12
C5'-C6'-C1'	120.6	120.79	120.60	120.61	120.66

Tabla 7.4c Ángulos de torsión (°) para la estructura MIN\_Q.

Ángulo de torsión	Experimental [20]	Cálculo en vacío M062X/6-31++G(d,p)	Cálculo en metanol M062X/6-31++G(d,p)	Calculo en acetona M062X/6-31++G(d,p)	Cálculo en cloroformo M062X/6-31++G(d,p)
O1-C2-C1'-C2'	11	6	10	16	14

Podemos observar (Tabla 7.4c) que los mayores cambios provocados en la estructura MIN\_Q con la presencia del solvente se reflejan en la posición del anillo B, siendo en el vacío la forma más plana y en los solventes la acetona presenta un mayor ángulo de torsión.

### 7.3 Resultados obtenidos para la estructura MIN\_Q en vacío, metanol, acetona y cloroformo.

Empezamos con los cálculos de prueba para todas las estructuras antes mencionadas y se obtuvieron resultados muy parecidos para todas ellas. Por esta razón decidimos hacer los pasos completos de cálculo descritos en la sección 3.3 solamente para la estructura de mínima energía MIN\_Q. Los resultados se encuentran en las Tablas 7.5 a-d.

Hemos encontrado que en el estado excitado además de estabilizarse la forma normal (Fig. 7.10) de MIN\_Q también se estabilizan las formas tautoméricas de Q donde el hidrógeno H5 o H3 se mueve a lo largo del enlace-H con el oxígeno O4 y se forma con él un enlace covalente (Fig. 7.11).

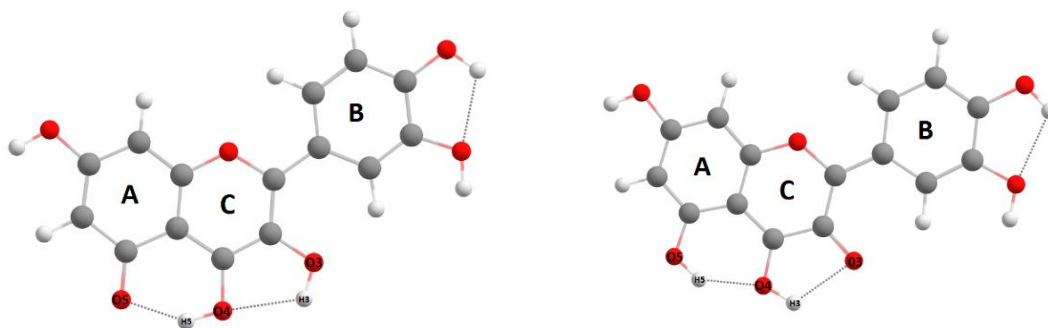


Fig. 7.11 Configuraciones “keto O5” (izquierda) y “keto O3” (derecha)

Al realizar la revisión bibliográfica, hemos encontrado antecedentes del cálculo de emisión para la molécula de Quercetina realizados por Yang [16], donde se utiliza el método DFT con el funcional B1B95/ 6-31+ + G (d, p). Con este método ellos también obtienen las dos estructuras antes mencionadas. Éste fenómeno se conoce como la transferencia de protones intramolecular en el estado excitado (ESIPT Excited State Intramolecular Proton Transfer).

De ahora en adelante emplearemos la anotación utilizada en el artículo de Yang [16], por lo que a la estructura normal la llamaremos con el nombre “enol”, y para las estructuras con el protón transferido “keto”. Usaremos el término “keto O5” para el caso cuando se desplaza el hidrógeno H5 (estructura a la izquierda, Fig. 7.11) y “keto O3” para el H3 (derecha, Fig. 7.11).

En la Fig. 7.12 presentamos el esquema para los niveles de energía de estado base y el primer estado excitado para las moléculas de Q en forma enol, keto O3 y keto O5.

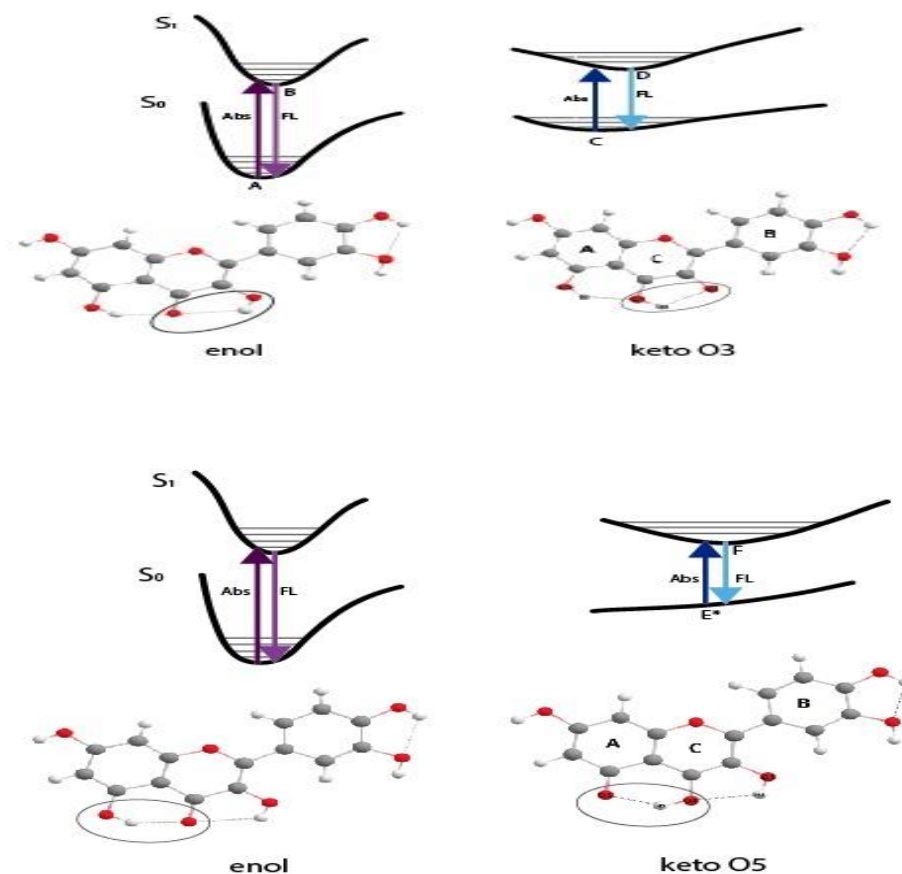


Fig. 7.12 Esquema para niveles de energía de estado base y el primer estado excitado para las moléculas de Q en forma enol, keto O3 y keto O5

Para las estimaciones de diferencias en energía entre los niveles presentados en la Fig. 7.12 tomamos nuestros resultados de cálculo para Q en metanol.  $S_0$  representa el estado base de Q,  $S_1$  el primer estado excitado. En la parte izquierda tenemos una representación de mínimo de energía correspondiente a la geometría optimizada del estado base en la forma enol (punto A) y el mínimo de energía correspondiente a la geometría optimizada del primer estado excitado en la forma enol (punto B). La flecha morada hacia arriba representa la excitación desde el punto A correspondiente a la absorción, mientras que la flecha morada claro hacia abajo representa la emisión desde el punto B. En la parte derecha del esquema superior tenemos la forma keto O3 y en la parte derecha del esquema inferior keto O5. El punto C representa al

mínimo de energía correspondiente a la geometría optimizada del estado base en la forma keto O3 y la flecha azul hacia arriba la excitación correspondiente a la absorción. El punto D representa al mínimo energía correspondiente a la geometría optimizada del primer estado excitado en la forma keto O3 y la flecha azul claro hacia abajo representa la emisión. Los puntos C y D del keto O3 corresponden a los puntos E\* y F para keto O5. El punto E\* en el cuál estimamos la absorción para keto O5 a diferencias del punto C para keto O3 no es un mínimo local de energía y se obtiene fijando el enlace O4-H5 durante la optimización geométrica. Sin embargo, en el estado excitado las dos formas keto corresponden a los mínimos locales de energía (lo que se confirmó con el cálculo de las frecuencias). Los valores que corresponden a la restricción O4-H5 en las Tablas 7.5a y 7.5b se marcan en cursiva. Para hacer más notoria la correspondencia de los datos en la Tabla a los procesos ilustrados en la Fig. 7.12 utilizamos los mismos colores para los valores de  $\lambda$  que las flechas correspondientes en la Fig.7.12

Tablas 7.5a Propiedades de la molécula MIN\_Q en el estado base ( $S_0$ ) y el primer estado excitado ( $S_1$ ) con la geometría optimizada en estado  $S_0$ . El solvente se considera en el estado de equilibrio.

Medio	$E_{S_0}$ (u.a)	$E_{S_1}$ (u.a)	$\Delta E$ (eV)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	f	$F_v()$
Vacío	-1103.83326121	-1103.69252357	3.83	323.75	0.6044	11.4437
Metanol	-1103.84990402	-1103.71200678	3.75	330.42	0.6924	24.1787
Acetona	-1103.84939033	-1103.71167208	3.75	330.84	0.7006	24.0713
Cloroformo	-1103.8452965	-1103.70804856	3.73	331.98	0.7266	22.1599
Metanol keto O3	-1103.82287053	-1103.71961202	2.81	441.26	0.6186	22.4831
Acetona keto O3	-1103.82227073	-1103.71933637	2.80	442.64	0.6250	19.8989
Cloforomo keto O3	-1103.82574489	-1103.71588757	3.00	413.04	0.4282	27.3651
Metanol keto O5	<i>-1103.83095687</i>	<i>-1103.71992083</i>	<i>2.90</i>	<i>426.68</i>	<i>0.6083</i>	<i>-33.5928</i>
Acetona keto O5	<i>-1103.82956130</i>	<i>-1103.71900266</i>	<i>3.01</i>	<i>412.12</i>	<i>0.4196</i>	<i>-57.2847</i>
Cloroformo keto O5	<i>-1103.81750991</i>	<i>-1103.71543153</i>	<i>2.76</i>	<i>448.36</i>	<i>0.6445</i>	<i>-24.467</i>

Nota:  $\Delta E = E_{S_1} - E_{S_0}$ ,  $\lambda_{\text{abs}}$  (nm) es longitud de onda de absorción, f es fuerza de oscilador y  $F_v$  es primer frecuencia vibracional. Los valores obtenidos con la optimización con restricción del enlace OH están en cursiva.

En la Tabla 7.5a podemos observar que, aunque los valores de energía de la molécula en configuración enol en estado base y en estado excitado en diferentes solventes varían, las diferencias de éstas  $\Delta E = E_{S_1} - E_{S_0}$  son muy cercanas y dan valores de la longitud de onda de absorción que varían de 330.4 a 332.0 nm en los solventes. La  $\lambda_{\text{abs}}$  en el vacío es más corta (323.7 nm).

En cambio, para las configuraciones keto O3 y keto O5, la diferencia en  $\lambda_{abs}$  para diferentes solventes es más notable (es alrededor de 28 nm en keto O3 y 22 nm para keto O5).

Como se mencionó anteriormente, los pasos del 1-3 (sección 3.3) para la configuración del keto05 se obtienen manteniendo fijo el enlace H5 con el O4 llevando a una geometría restringida con frecuencias negativas, en metanol salieron solo 2 frecuencias negativas, en acetona y cloroformo una.

Los valores para la fuerza de oscilador para la absorción son muy parecidos para todas las configuraciones en todos los solventes (de 0.6 a 0.73) excepto para el cloroformo, donde f es de 0.43.

**Tabla 7.5b Propiedades de la molécula MIN\_Q en el estado base ( $S_0$ ) y el primer estado excitado ( $S_1^*$ ) con la geometría optimizada en estado  $S_0$ . El solvente se considera fuera de equilibrio.**

Medio	$E_{S_0}$ (u.a)	$E^*_{S_1}$ (u.a)	$\Delta E^*$ (eV)	$\lambda^*_{abs}$ (nm)	f
Vacío	-1103.83326121	-1103.69252357	3.83	<b>323.75</b>	0.5596
Metanol	-1103.84990402	-1103.71117221	3.77	<b>328.43</b>	1.0008
Acetona	-1103.84939033	-1103.71073972	3.77	<b>328.69</b>	0.9907
Cloroformo	-1103.8452965	-1103.70679473	3.77	<b>329.04</b>	0.9059
Vacío keto 03					
Metanol keto 03	-1103.82287053	-1103.71323896	2.98	<b>415.63</b>	0.7829
Acetona keto 03	-1103.82227073	-1103.71291943	2.97	<b>416.67</b>	0.7757
Cloroformo keto 03	-1103.82574489	-1103.71000705	3.15	<b>393.72</b>	0.7152
Metanol keto 05	<i>-1103.83095687</i>	<i>-1103.71623483</i>	<i>3.12</i>	<i><b>397.17</b></i>	<i>0.465</i>
Acetona keto 05	<i>-1103.8295613</i>	<i>-1103.71544974</i>	<i>3.10</i>	<i><b>399.29</b></i>	<i>0.4471</i>
Cloroformo keto 05	<i>-1103.81750991</i>	<i>-1103.71339402</i>	<i>2.83</i>	<i><b>437.64</b></i>	<i>0.3171</i>

*Nota:  $\Delta E^* = E^*_{S_1} - E_{S_0}$ ,  $\lambda^*_{abs}$  (nm) es longitud de onda de absorción, y f es fuerza de oscilador Los valores obtenidos con la optimización con restricción del enlace OH están en cursiva.*

En la Tabla 7.5b presentamos los cálculos de absorción corregidos tomando en cuenta que el solvente se encuentra fuera de equilibrio en el estado excitado. Podemos ver que las correcciones para la forma enol son alrededor de 2 nm, en cambio, para las formas keto éstas pueden llegar hasta los 25 nm.

De la Tabla 7.5b vemos, que se puede estimar una absorción de 416 nm en keto03 en metanol, 417 nm en acetona y de 394 nm en cloroformo, para keto 05 en metanol y 397 nm y 438 nm para el cloroformo. En el vacío las configuraciones keto aún no se han obtenido en el estado base debido a problemas en el cálculo.

Tabla 7.5c Propiedades de la molécula MIN\_Q en el estado base ( $S_0$ ) y el primer estado excitado ( $S_1$ ) con la geometría optimizada en estado excitado  $S_1$ . El solvente se considera en el estado de equilibrio.

Medio	$E_{S_0}^{S1opt}$ (u.a)	$E_{S_1}^{S1opt}$ (u.a)	$\Delta E_{em}$ (eV)	$\lambda_{em}$ (nm)	f	$F_v()$
Vacío	-1103.83326121	-1103.823024	3.32	373.53	0.5596	4.1579
Metanol	-1103.849990402	-1103.728728	3.00	413.3	1.0008	21.4478
Acetona	-1103.84939033	-1103.727868	3.01	411.58	0.9907	21.0064
Cloroformo	-1103.8452965	-1103.72102	3.10	398.8	0.9059	18.0117
Metanol keto O3	-1103.82287053	-1103.733827	2.23	555.31	0.7829	21.8195
Acetona keto O3	-1103.82227073	-1103.73300304	2.24	553.28	0.7757	21.568
Cloroformo keto O3	-1103.82574489	-1103.726394	2.30	537.79	0.7152	16.218
Metanol keto O5	-1103.83095687	-1103.713135	2.41	515.28	0.465	19.1138
Acetona keto O5	-1103.8295613	-1103.732496	2.40	516.21	0.4471	17.4749
Cloroformo keto O5	-1103.81750991	-1103.727667	2.35	527.28	0.3171	1.0555

Nota:  $\Delta E_{em} = E_{S_1}^{S1opt} - E_{S_0}^{S1opt}$ ,  $\lambda_{em}$  (nm) es longitud de onda de emisión, f es eficiencia cuántica y  $F_v$  es primer frecuencia vibracional.

En la Tabla 7.5c presentamos los resultados de cálculo de emisión (paso 4 de la sección 3.3) sin correcciones para los efectos de solvente fuera de equilibrio y en la Tabla 7.5d los datos están corregidos. Podemos ver que estas correcciones ya son mucho mayores que en el caso de absorción. En el caso de la forma enol las correcciones que corresponden a los pasos 6 y 7 hacen que la longitud de onda de emisión sea más corta (de 17 nm para cloroformo a 25 nm en metanol). Como resultado, tenemos la emisión en solventes bastante cercana a lo que se obtiene en un cálculo en vacío (diferencia máxima de 15 nm para metanol). Las correcciones más grandes se obtuvieron para la forma keto O3 (casi 70 nm para el metanol), igual que para la forma enol las longitudes de onda salen más corta después de las correcciones. La notable diferencia se observa para la forma keto O5: las correcciones para ella aumentan el valor de la longitud de onda. Así si teníamos sin corregir la emisión en metanol en 515 nm, esta cambia a 551 nm (en el rango desde 31 a 36 nm). Así que sin aplicar la corrección en el cálculo el pico experimental de 505 nm podría ser atribuido a la emisión de keto O5 (515 nm), sin embargo, al aplicar la corrección el valor más cercano al observado experimentalmente es el 485 nm de la emisión keto O3.

Tabla 7.5d Propiedades de la molécula MIN\_Q en el estado base ( $S_0$ ) y el primer estado excitado ( $S_1$ ) con la geometría optimizada en estado excitado  $S_1$ . El solvente se considera en el estado fuera de equilibrio.

Medio	$E_{S_1}^{S_{1opt}^*}$ (u.a)	$E_{S_0}^{S_{1opt}^*}$ (u.a)	$\Delta E_{em}$ (eV)	$\lambda_{em}^*$ (nm)	f
Vacío	-1103.701045	-1103.823024	3.32	<b>373.54</b>	0.5596
Metanol	-1103.838533	-1103.721172	3.19	<b>388.23</b>	1.0008
Acetona	-1103.838169	-1103.720547	3.20	<b>387.37</b>	0.9907
Cloroformo	-1103.835073	-1103.715569	3.25	<b>381.27</b>	0.9059
Metanol keto O3	-1103.815363	-1103.72151	2.55	<b>485.48</b>	0.7829
Acetona keto O3	-1103.814878	-1103.721051	2.55	<b>485.62</b>	0.7757
Cloroformo keto O3	-1103.810873	-1103.717391	2.54	<b>487.41</b>	0.7152
Metanol keto O5	-1103.81804	-1103.73539	2.25	<b>551.29</b>	0.465
Acetona keto O5	-1103.81749	-1103.734889	2.25	<b>551.62</b>	0.4471
Cloroformo keto O5	-1103.812292	-1103.730665	2.22	<b>558.2</b>	0.3171

Nota:  $\Delta E_{em} = E_{S_1}^{S_{1opt}^*} - E_{S_0}^{S_{1opt}^*}$ ,  $\lambda_{em}$  (nm) es longitud de onda de emisión y f es fuerza de oscilador.

Para la emisión (Tabla 7.5d) en vacío para la forma enol se obtuvo 373.5 nm y para los solventes la emisión varía entre 381 nm (cloroformo) y 388 nm (metanol). La longitud de onda de emisión está 7 nm más corta para el solvente no polar.

Con el método utilizado por nosotros se observa que para la forma enol tanto la absorción como la emisión se encuentran en el espectro del ultravioleta. De modo que, la emisión de la forma enol no la podemos observar debido a que se encuentra en una longitud de onda menor a la longitud de onda de excitación utilizada en el equipo de medición que es de 405 nm (azul) y 532 nm (verde).

En las formas keto O3 la emisión en metanol y en acetona es de 485 nm y en cloroformo 487 nm, la diferencia entre los solventes es de 2 nm. En la forma keto O5 la emisión se encuentra en 551 nm en metanol y acetona, mientras que en cloroformo a 558 nm mostrando una diferencia de 7 nm entre los solventes.

La fuerza de oscilador para la emisión en los solventes es en promedio 1 para la forma enol, 0.8 para keto O3 y 0.4 para keto O5.

Los datos experimentales para la emisión se encuentran en 505 nm para metanol, acetona y 515 nm en cloroformo. Los resultados de cálculos sugieren que la forma **keto O3** es la responsable por la emisión observada. La diferencia que encontramos de la emisión predicha para la forma keto O3 y lo experimental para metanol, acetona y cloroformo es menor de 20 nm.

En la Tabla 7.6 presentamos los momentos dipolares de la molécula MIN\_Q en el estado base y el primer estado excitado (geometrías optimizadas).

Tabla 7.6 El ángulo y el momento dipolar de la molécula MIN\_Q optimizada en el estado base ( $S_0$ ) y el primer estado excitado ( $S_1$ ).

Medio	$\Phi$ (°)		$\mu$ (D)	
	S0 opt	Eq solv	S0 opt	Eq solv
Vacío	5.671		0.2558	
Metanol	15.504		0.7079	
Acetona	15.347		0.6948	
Cloroformo	13.831		0.5913	
Metanol keto O3	0.937		4.9462	
Acetona keto O3	0.529		4.8825	
Cloroformo keto O3	0.017		4.4081	
Metanol keto O5	<i>0.779</i>		<i>4.4133</i>	
Acetona keto O5	<i>17.76</i>		<i>4.4773</i>	
Cloroformo keto O5	<i>-16.304</i>		<i>4.0127</i>	

*Los valores obtenidos con la optimización con restricción del enlace OH están en cursiva.*

Para la forma enol en el estado base la geometría que se obtuvo es no plana con el ángulo de 5.7° y el ángulo aumenta casi el triple cuando Q está en el solvente. En el estado excitado, en cambio, los valores de los ángulos son pequeños, alrededor de 1°.

Para la conformación keto O3 se observa que la molécula se mantiene plana tanto en el estado base como en el estado excitado. Para keto O5, como habíamos mencionado se utilizaron restricciones para la geometría en el estado fundamental durante la optimización, así que no discutimos estos datos (valores en cursiva en la Tabla 7.6). Sin embargo, para el estado excitado de keto O5 se observan las configuraciones cercanas al plano.

El momento dipolar es muy pequeño (0.6 D en promedio) en la forma enol y en el estado excitado se observa un aumento de aproximadamente 1D en promedio tanto en vacío como en los solventes. En la forma keto O3 el momento dipolar varía de 4.4D (cloroformo) a 4.9D (metanol) en el estado fundamental y de 3.8D (cloroformo) a 4.2D (metanol) en el estado excitado. En keto O5 el momento dipolar es alrededor de 4D en el estado fundamental y llega a los aproximadamente 6D en el estado excitado en todos los solventes.

## Conclusiones de la parte teórica

1. En la forma enol la emisión de fotoluminiscencia no puede ser observada debido a que la longitud de onda de la excitación usada por nosotros corresponde a una energía menor que la energía correspondiente a la absorción.
2. El cálculo para la forma keto O3 correspondiente a la emisión de Q en el solvente predice valores entre 485-487 nm, pensamos que la transición del protón a la posición keto O3 es responsable de la emisión detectada experimentalmente de las soluciones con concentraciones bajas de Q (505 nm). La diferencia en la energía de emisión calculada para los tres diferentes tipos de solvente es muy pequeña, lo que coincide con el hecho de que en los espectros de emisión medidos en las soluciones hechas con diferentes solventes la posición espectral del máximo del pico de emisión es casi la misma.
3. En la forma keto O5 el cálculo predice que la emisión se encuentra en el rango de 551 a 558 nm. La fuerza de oscilador correspondiente a la emisión para esta configuración es dos veces menor que para keto O3.
4. En el estado excitado todas las conformaciones (enol, keto O3 y keto O5) presentan geometrías prácticamente planas
5. Los valores de momento dipolar de las configuraciones enol en el vacío y en solventes son muy pequeños tanto en el estado fundamental como en el estado excitado. Para las configuraciones keto se observa mayor momento dipolar en el estado fundamental (4D), éste se mantiene en el estado excitado para la configuración keto O3, pero sube a 6D para estado excitado de keto O5.

## Conclusiones

1. Para este estudio fueron elegidos tres compuestos de flavonoides: Quercetina, Morina y Dihidroquercetina
2. Fueron medidos los espectros de fotoluminiscencia de los polvos de estos tres compuestos, utilizando 2 distintas longitudes de onda de excitación (405 y 532 nm). El uso de excitación selectiva ha permitido detectar dos distintas energías de emisión en el espectro de emisión de quercetina (615 nm y 670 nm) mientras que en los espectros de morina y dihidroquercetina solo se observa un pico de emisión en 615 nm.
3. Fueron obtenidos cristales de quercetina y morina a partir de sus soluciones. La morfología de estos cristales fue analizada en el microscopio de barrido SEM y sus espectros de fotoluminiscencia fueron medidos usando longitud de onda de excitación de 405 nm. Los espectros de cristales son iguales a los espectros de sus respectivos polvos. Lo que hace pensar que los cristales y los polvos tienen la misma estructura cristalina.
4. Fueron obtenidas las soluciones de estos tres compuestos en tres tipos de solventes: metanol como polar prótico, acetona como polar aprótico y cloroformo como no polar. Fueron observadas notables diferencias en los espectros de fotoluminiscencia de las soluciones con diferentes concentraciones. En los espectros de las soluciones con concentraciones grandes fueron observados los mismos picos presentes en los espectros de polvos y cristales (615nm y 670 nm); mientras que en las soluciones con baja concentración un pico correspondiente a una menor longitud de onda fue observado. La posición de este corresponde a 505 nm en soluciones de quercetina y dihidroquercetina y de 520 nm en soluciones de morina.

---

Esto podría ser explicado de la siguiente manera: en las soluciones con mayor concentración no todas las moléculas han sido disueltas, mientras que en las soluciones con pequeña concentración las moléculas están envueltas con moléculas del solvente, lo que cambia la energía de transición electrónica que corresponde a la emisión.

5. Fue realizado cálculos de las energías de absorción y emisión de las soluciones de quercetina, utilizando el programa Gaussian 09 con el funcional M06-2X/6-31++G(d,p) considerando la influencia de los tres solventes utilizados. Estos cálculos han demostrado una diferencia muy pequeña entre las energías de emisión para las moléculas de quercetina que se encuentra en tres los solventes. Encontramos que además de la forma normal (enol) de la molécula de quercetina en el estado excitado se puede observar la transferencia del protón H3 o H5 hacia el O4 formado formas keto O3 o keto O5.

Los valores de energía de emisión obtenidos en el cálculo de la forma keto O3 resultan ser muy cercanos a la energía de emisión correspondiente a la posición del pico observado en los espectros de las soluciones con baja concentración. Por lo tanto, podemos atribuir la emisión de fotoluminiscencia en las soluciones de quercetina con baja concentración al proceso de transición del protón correspondiente a la forma keto O3.

## Referencias

- [1] F. Bonina, "Flavonoids as potential protective agents against photo-oxidative skin damage", *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 145, núm. 1–2, pp. 87–94, dic. 1996, doi: 10.1016/S0378-5173(96)04728-X.
- [2] M. Russo, C. Spagnuolo, I. Tedesco, S. Bilotto, y G. L. Russo, "The flavonoid quercetin in disease prevention and therapy: Facts and fancies", *Biochemical Pharmacology*, vol. 83, núm. 1, pp. 6–15, ene. 2012, doi: 10.1016/j.bcp.2011.08.010.
- [3] N. C. Kaneider, B. Mosheimer, N. Reinisch, J. R. Patsch, y C. J. Wiedermann, "Inhibition of thrombin-induced signaling by resveratrol and quercetin: effects on adenosine nucleotide metabolism in endothelial cells and platelet–neutrophil interactions", *Thrombosis Research*, vol. 114, núm. 3, pp. 185–194, 2004, doi: 10.1016/j.thromres.2004.06.020.
- [4] E. E. Mulvihill y M. W. Huff, "Antiatherogenic properties of flavonoids: Implications for cardiovascular health", *Canadian Journal of Cardiology*, vol. 26, pp. 17A-21A, mar. 2010, doi: 10.1016/S0828-282X(10)71056-4.
- [5] M. Stefek, "Natural flavonoids as potential multifunctional agents in prevention of diabetic cataract", *Interdisciplinary Toxicology*, vol. 4, núm. 2, ene. 2011, doi: 10.2478/v10102-011-0013-y.
- [6] H. L. De Winter, C. L. Verlinde, N. M. Bleton, O. M. Peeters, y C. J. De Ranter, "Structure of the neuroleptic drug 4-amino-N-1-[(1-ethyl-2-pyrrolidinyl)methyl]-5-(ethylsulfonyl)-2-methoxybenzamide (amisulpride)", *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun*, vol. 46, núm. 2, pp. 313–317, feb. 1990, doi: 10.1107/S0108270189006785.
- [7] C. Tong, F. Shi, X. Tong, S. Shi, I. Ali, y Y. Guo, "Shining natural flavonols in sensing and bioimaging", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 137, p. 116222, abr. 2021, doi: 10.1016/j.trac.2021.116222.
- [8] K. Shirai, M. Matsuoka, y K. Fukunishi, "Fluorescence quenching by intermolecular  $\pi$ – $\pi$  interactions of 2,5-bis(N,N-dialkylamino)-3,6-dicyanopyrazines", *Dyes and Pigments*, p. 7, 1999.
- [9] Y. Li *et al.*, "Tight intermolecular packing through supramolecular interactions in crystals of cyano substituted oligo(para-phenylene vinylene): a key factor for aggregation-induced emission", *Chem. Commun.*, núm. 3, pp. 231–233, 2007, doi: 10.1039/B612732K.
- [10] Q. Li y Z. Li, "The Strong Light-Emission Materials in the Aggregated State: What Happens from a Single Molecule to the Collective Group", *Adv. Sci.*, vol. 4, núm. 7, p. 1600484, jul. 2017, doi: 10.1002/advs.201600484.
- [11] S. Qu, Q. Lu, S. Wu, L. Wang, y X. Liu, "Two dimensional directed  $\pi$ – $\pi$  interactions in a linear shaped bi-1,3,4-oxadiazole derivative to achieve organic single crystal with highly polarized fluorescence and amplified spontaneous emissions", *J. Mater. Chem.*, vol. 22, núm. 47, p. 24605, 2012, doi: 10.1039/c2jm35002e.

- [12] T. Prutskij, M. J. Percino, y T. S. Perova, "Polarization anisotropy of photoluminescence from triphenylamine-based molecular single crystals: Polarization anisotropy of photoluminescence from triphenylamine-based molecular single crystals", *Crystal Research and Technology*, vol. 48, núm. 12, pp. 1039–1043, dic. 2013, doi: 10.1002/crat.201300191.
- [13] A. Mezzetti, S. Protti, C. Lapouge, y J.-P. Cornard, "Protic equilibria as the key factor of quercetin emission in solution. Relevance to biochemical and analytical studies", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, núm. 15, p. 6858, 2011, doi: 10.1039/c0cp00714e.
- [14] D. Setyawan, R. O. Jovita, M. Iqbal, A. Paramanandana, H. Yusuf, y M. L. Lestari, "Co-crystalization of quercetin and malonic acid using solvent-drop grinding method", *Trop. J. Pharm Res*, vol. 17, núm. 6, p. 997, jul. 2018, doi: 10.4314/tjpr.v17i6.3.
- [15] R. Simkovitch y D. Huppert, "Excited-State Intramolecular Proton Transfer of the Natural Product Quercetin", *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, núm. 32, pp. 10244–10251, ago. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04867.
- [16] Y. Yang, J. Zhao, y Y. Li, "Theoretical Study of the ESIPT Process for a New Natural Product Quercetin", *Sci Rep*, vol. 6, núm. 1, p. 32152, ago. 2016, doi: 10.1038/srep32152.
- [17] S. Domagała, P. Munshi, M. Ahmed, B. Guillot, y C. Jelsch, "Structural analysis and multipole modelling of quercetin monohydrate – a quantitative and comparative study", *Acta Crystallogr B Struct Sci*, vol. 67, núm. 1, pp. 63–78, feb. 2011, doi: 10.1107/S0108768110041996.
- [18] G. Z. Jin, Y. Yamagata, y K. Tomita, "Structure of quercetin dihydrate", *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun*, vol. 46, núm. 2, pp. 310–313, feb. 1990, doi: 10.1107/S0108270189006682.
- [19] K. Vasisht, K. Chadha, M. Karan, Y. Bhalla, A. K. Jena, y R. Chadha, "Enhancing biopharmaceutical parameters of bioflavonoid quercetin by cocrystallization", *CrystEngComm*, vol. 18, núm. 8, pp. 1403–1415, 2016, doi: 10.1039/C5CE01899D.
- [20] P. Kavuru *et al.*, "Hierarchy of Supramolecular Synthons: Persistent Hydrogen Bonds Between Carboxylates and Weakly Acidic Hydroxyl Moieties in Cocrystals of Zwitterions", *Crystal Growth & Design*, vol. 10, núm. 8, pp. 3568–3584, ago. 2010, doi: 10.1021/cg100484a.
- [21] Y. Zhao y D. G. Truhlar, "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals", *Theor Chem Account*, vol. 120, núm. 1–3, pp. 215–241, may 2008, doi: 10.1007/s00214-007-0310-x.
- [22] A. Klamt y G. Schüürmann, "COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient", *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, núm. 5, pp. 799–805, 1993, doi: 10.1039/P29930000799.
- [23] A. Deriabina, "Gaussian\_TDDFT\_Solution\_Phase\_012616", p. 8.

- [24] G. S. Borghetti, J. P. Carini, S. B. Honorato, A. P. Ayala, J. C. F. Moreira, y V. L. Bassani, "Physicochemical properties and thermal stability of quercetin hydrates in the solid state", *Thermochimica Acta*, vol. 539, pp. 109–114, jul. 2012, doi: 10.1016/j.tca.2012.04.015.
- [25] K. Srinivas, J. W. King, L. R. Howard, y J. K. Monrad, "Solubility and solution thermodynamic properties of quercetin and quercetin dihydrate in subcritical water", *Journal of Food Engineering*, vol. 100, núm. 2, pp. 208–218, sep. 2010, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2010.04.001.
- [26] M. T. Fernández-Ponce *et al.*, "Particle design applied to quercetin using supercritical anti-solvent techniques", *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 105, pp. 119–127, oct. 2015, doi: 10.1016/j.supflu.2015.04.014.
- [27] A. Masek, E. Chrzescijanska, y M. Zaborski, "Morin hydrate as pro-ecological antioxidant and pigment for polyolefin polymers", *Comptes Rendus Chimie*, vol. 16, núm. 11, pp. 990–996, nov. 2013, doi: 10.1016/j.crci.2013.05.003.
- [28] S.-H. Ren *et al.*, "Preparation, characterization, molecular docking and in vitro evaluation of two novel morin hydrate/CD inclusion complexes", *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, vol. 85, núm. 3–4, pp. 317–328, ago. 2016, doi: 10.1007/s10847-016-0631-2.
- [29] B. dos S. Lima *et al.*, "Development of morin/hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex: Enhancement of bioavailability, antihyperalgesic and anti-inflammatory effects", *Food and Chemical Toxicology*, vol. 126, pp. 15–24, abr. 2019, doi: 10.1016/j.fct.2019.01.038.
- [30] R. Simkovitch y D. Huppert, "Intramolecular Excited-State Hydrogen Transfer in Rutin and Quercetin", *Isr. J. Chem.*, vol. 57, núm. 5, pp. 393–402, may 2017, doi: 10.1002/ijch.201600112.
- [31] R. Álvarez-Diduk, M. T. Ramírez-Silva, A. Galano, y A. Merkoçi, "Deprotonation Mechanism and Acidity Constants in Aqueous Solution of Flavonols: a Combined Experimental and Theoretical Study", *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, núm. 41, pp. 12347–12359, oct. 2013, doi: 10.1021/jp4049617.
- [32] O. O. Brovarets' y D. M. Hovorun, "Energy of the CH $\cdots$ O H-bonds and others specific contacts in the quercetin molecule: QM/QTAIM approximation formulas", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 313, p. 113456, sep. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113456.
- [33] M. Rossi, L. F. Rickles, y W. A. Halpin, "The crystal and molecular structure of quercetin: A biologically active and naturally occurring flavonoid", *Bioorganic Chemistry*, vol. 14, núm. 1, pp. 55–69, mar. 1986, doi: 10.1016/0045-2068(86)90018-0.
- [34] S. Olejniczak y M. J. Potrzebowski, "Solid state NMR studies and density functional theory (DFT) calculations of conformers of quercetin Electronic supplementary information (ESI) available: TGA profiles for samples 1 and 2 and  $^{13}\text{C}$  NMR shielding parameters. See <http://www.rsc.org/suppdata/ob/b4/b406861k/>", *Org. Biomol. Chem.*, vol. 2, núm. 16, p. 2315, 2004, doi: 10.1039/b406861k.



